

**FLUIDPHASENGLEICHGEWICHTE BINÄRER UND TERNÄRER
ALKOHOL-MISCHSYSTEME MIT ÜBERKRITISCHEM
KOHLENDIOXID BEI DRÜCKEN BIS 33 MPA**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

INGO F. HÖLSCHER
aus Marl

Referent: Prof. Dr. G. M. Schneider
Korreferent: Prof. Dr. G. H. Findenegg

Bochum, Februar 1988



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546619_0022

**FLUIDPHASENGLEICHGEWICHTE BINÄRER UND TERNÄRER
ALKOHOL-MISCHSYSTEME MIT ÜBERKRITISCHEM
KOHLENDIOXID BEI DRÜCKEN BIS 33 MPA**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

INGO F. HÖLSCHER
aus Marl

Referent: Prof. Dr. G. M. Schneider

Korreferent: Prof. Dr. G. H. Findenegg

Bochum, Februar 1988

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Zusammenfassung	1
1. Einleitung	5
1.1 Einführung	5
1.2 Einsatzmöglichkeiten der Extraktion mit Überkritischen Lösungsmitteln	7
2. Phasengleichgewichte fluider Mischsysteme	8
2.1 Phasendiagramm des reinen Kohlendioxids	8
2.2 Phasendiagramme fluider Zweistoffsysteme	10
3. Experimenteller Teil	16
3.1 Hochdruckautoklaven für Phasengleichgewichtsmessungen	16
3.2 Meßtechniken	17
3.2.1 Die synthetische Methode	17
3.2.2 Die analytische Methode	18
3.3 Meßapparatur	20
3.3.1 Aufbau des Autoklaven	20
3.3.2 Druckerzeugung und -kalibrierung	25
3.3.3 Temperaturregelung und -messung	26
3.3.4 Rührer	29
3.3.5 Probennahmesystem	32
3.4 Probennahme	35

	Seite
3.4.1 Bestimmung des gasförmigen Anteils der Probe	36
3.4.2 Bestimmung des schwerflüchtigen Anteils der Probe	38
3.5 Durchführung der Experimente	42
3.5.1 Konzentrationseinstellung in binären Mischungen	42
3.5.2 Konzentrationseinstellung in ternären Mischungen	44
3.6 Fehlerbetrachtung	46
3.6.1 Autoklav und Probennahmesystem	46
3.6.2 Substanzentnahme und gaschromatographische Analyse	47
3.7 Substanzen	48
4. Meßergebnisse und Diskussion	49
4.1 Die binären Systeme	50
4.1.1 Das System CO_2 + Hexadecan	51
4.1.2 Das System CO_2 + 1-Dodecanol	55
4.1.3 Das System CO_2 + 1-Hexadecanol	59
4.1.4 Verteilungskoeffizienten der binären Systeme	61
4.1.5 Das System CO_2 + Ethylcellosolve	61
4.2 Die ternären Systeme	65
4.2.1 Das System CO_2 + 1-Dodecanol + 1-Hexadecanol	67
4.2.2 Das System CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan	74
4.2.3 Das System CO_2 + (1-Dodecanol + Ethylcellosolve) + Hexadecan	90

4.3	Einfluß von Glycolethern auf das System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ bei 333.15 K	103
4.4	Vergleich des Phasenverhaltens der ternären Systeme	106
5.	Thermodynamische Beschreibung von Phasengleichgewichten	110
5.1	Gleichgewichtsbedingungen	110
5.2	Stabilität von Mehrstoffsystemen	113
6.	Berechnung von Phasengleichgewichten	119
6.1	Beschreibung der wichtigsten Zustandsgleichungen	119
6.2	Ansatz zur Berechnung isothermer p-x-Diagramme	124
6.3	Berechnung von ternären Phasengleichgewichten mit der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung	126
6.4	Möglichkeiten zur Vorhersage von Entmischungerscheinungen in ternären Systemen	143
7.	Ausblick	145
8.	Anhang	146
	Verzeichnis der Tabellen	147
	Verzeichnis der Abbildungen	150
	Literaturverzeichnis	176

ZUSAMMENFASSUNG:

Stoffgemische aus schwerflüchtigen Komponenten sind mit komprimierten Gasen bei relativ niedrigen Temperaturen separierbar. Physiologisch unbedenkliche Extraktionen lassen sich mit fluiden Gasen kostengünstig durchführen. Weiterhin spielen fluide Mischungen bei industriellen Hochdrucksynthesen eine wichtige Rolle. Sowohl für diese Anwendungen als auch für die Lösung der bei der Förderung flüssiger und gasförmiger fossiler Rohstoffe anfallenden geologischen und technisch-apparativen Probleme ist die genaue Kenntnis der Phasengleichgewichte zwischen den komprimierten Gasen und den jeweiligen schwerflüchtigen Stoffen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur notwendig.

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse von Phasengleichgewichtsmessungen mit Kohlendioxid als Überkritischem Gas und den schwerflüchtigen Stoffen 1-Dodecanol, 1-Hexadecanol und Hexadecan dargestellt. Einen wichtigen Schwerpunkt bildete die Untersuchung von Einflüssen des mittelflüchtigen Lösungsmittels Ethylcellosolve (2-Ethoxyethanol, Ethylenglycolether) auf die extraktiven Eigenschaften des Kohlendioxids (Lösungsvermögen und Selektivität) beim ternären System CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan.

Die in einer nach der analytischen Methode arbeitenden Hochdruckapparatur durchgeführten Messungen erstreckten sich über einen Druckbereich von 10-40 MPa bei den Temperaturen 333.15 K

und 393.15 K.

Die Konzentration der koexistierenden Phasen wurde durch Probenahme und gaschromatographische Analyse ermittelt. Der gasförmige Anteil der Probe konnte aus p, V, T -Daten im Probennahmesystem bestimmt werden.

Die hier untersuchten binären Systeme aus CO_2 und einer schwerflüchtigen Komponente weisen alle im vermessenen Druck- und Temperaturbereich zu steigenden Drücken geschlossene $p(x)$ -Kurven für $T = \text{const.}$ mit oberen kritischen Entmischungspunkten auf.

Das Löslichkeitsverhalten dieser Mischungen entspricht Phasengleichgewichten vom Typ III, die sich durch das Fehlen einer kontinuierlichen LG-Entmischungskurve auszeichnen.

Die Löslichkeit von 1-Dodecanol und 1-Hexadecanol in CO_2 ist, bedingt durch ihren stärker polaren Charakter, grundsätzlich schlechter als die Löslichkeit von Hexadecan. Während Hexadecan bei der niedrigeren Meßtemperatur von 333.15 K eine bessere Löslichkeit als bei 393.15 K zeigt, verschlechtert sich im Gegensatz dazu die Löslichkeit von 1-Dodecanol in CO_2 mit abnehmender Temperatur.

Werden die schwerflüchtigen Komponenten in einem ternären System mit fluidem CO_2 gemischt, zeigen sich deutliche Unterschiede im Phasenverhalten der Fettalkohole im Vergleich zum Alkan.

Im System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}\text{OH}$ konnte bei Zumischung geringer Mengen des längerkettigen Alkohols eine merkliche Verschlechterung der Mischbarkeit festgestellt werden. Das Entmischungsgebiet im $p(w)$ -Dreieck bei $T = \text{const.}$ vergrößerte sich, die ternäre kritische Kurve, die die Verbindungslinie aller oberen kritischen Ent-

mischungspunkte darstellt, stieg kontinuierlich zu höheren Drücken hin an.

Wurde dagegen dem System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH}$ eine kleine Menge Hexadecan zugesetzt; ließ sich eine Verbesserung der Mischbarkeit beobachten. Die ternäre kritische Kurve weist bei diesem System ein Minimum auf. Der Verlauf der Kurve beweist, daß $\text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ -Mischungen in CO_2 eine bessere Löslichkeit haben als jede der beiden schwerflüchtigen Komponenten allein. Dieser Effekt der Löslichkeitsverbesserung konnte bei beiden Meßtemperaturen beobachtet werden, trat aber bei der niedrigeren Meßtemperatur 333.15 K in deutlich stärkerem Maße auf.

Im Anschluß an diese Messungen wurde dem System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ bei 393.15 K Ethylcellosolve als Moderator für das Extraktionsgas zugesetzt. Eine Verbesserung der selektiven Eigenschaften des Kohlendioxids konnte nicht beobachtet werden. Ethylcellosolve bewirkte sowohl beim System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH}$ als auch bei der ternären Mischung eine starke Verbesserung der Löslichkeit der schwerflüchtigen Komponenten in CO_2 . Die Verbesserung der Mischbarkeit machte sich durch Abfallen der Entmischungsdrücke und steileren Anstieg der Verteilungskoeffizienten bemerkbar. Um den Einfluß der Kettenlänge und der daraus sich ergebenden unterschiedlichen Polarität der leichten Glycolether untersuchen zu können, wurde dem System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ bei 333.15 K und konstantem Konzentrationsverhältnis der schwerflüchtigen Komponenten Glycolether $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$ ($n = 1-4$) zugesetzt. Die Zugabe, die in einem Verhältnis von $w(\text{C}_{12}\text{OH})/w(\text{Glycolether})$



= 0.85/0.15 erfolgte, bewirkte in allen Fällen eine Verbesserung der Mischbarkeit. Verbesserungen des Trennfaktors $C_{16}/C_{12}OH$ konnten nicht festgestellt werden. Somit kommt den Glycolethern mehr die Rolle eines "Lösungsvermittlers" zwischen polaren und unpolaren Substanzen, als die eines Moderators, der die Selektivität des Extraktionsgases verändert, zu. Die kritischen Entmischungsdrücke der quarternären Systeme stiegen linear mit Zunahme der Glycoletherkettenlänge an.

Als Abschluß wurden die Phasengleichgewichte der ternären Systeme mit der Redlich-Kwong-Gleichung unter Benutzung binärer, der Literatur entnommenen Anpassungsparametern berechnet.

Die Ergebnisse zeigen allgemein eine sehr gute Übereinstimmung der Korrelation mit den Meßdaten bis zu einem Druck von $0.8 p_c$ der binären Systeme CO_2 + Fettalkohol bzw. CO_2 + C_{16} . Mit höherem Druck werden die Abweichungen zu den Meßwerten durch die Nähe der kritischen Entmischungspunkte zunehmend größer. Tendenzen zur Löslichkeitsverbesserung durch Hinzufügen kleiner Mengen der dritten Komponente konnten durch die Berechnungen mit der Redlich-Kwong-Gleichung nicht erkannt werden.

1. Einleitung

1.1 Einführung

Hochdruckphasengleichgewichte mit Kohlendioxid als Überkritischer Komponente werden seit etwa 30 Jahren von verschiedenen Arbeitsgruppen systematisch untersucht (1-11,27,28). Die Ursprünge dieser Forschungen lassen sich bis zum Beginn des 20. Jahrhunderts zurückverfolgen, als Büchner (12) und Centnerszwer (13,14) die Löslichkeiten von organischen Materialien in Überkritischem Kohlendioxid und Ammoniak studierten. Die Publikationen von Francis (15-17), der in den fünfziger Jahren die Löslichkeiten hunderter organischer Komponenten unter Bedingungen nahe des kritischen Punktes von Kohlendioxid dokumentierte, gelten heute noch als wichtige Standardliteratur.

In den sechziger Jahren wurden erstmals Verfahren zur Extraktion von Naturstoffen mit Überkritischen Gasen patentiert (18,19). Neben der Gewinnung von Grundstoffen für die Genußmittelindustrie (20-23,26) wird CO_2 als nicht toxisches Extraktionsmittel für den pharmakologischen Bedarf vorgeschlagen (24).

Eine besonders elegante Ausnutzung der Eigenschaften überkritischen Kohlendioxids findet sich in der SFC-Technik ("super-critical fluid chromatography") (25,29,114). Mit dieser chromatographischen Methode, bei der überkritische Gase als mobile Phase eingesetzt werden, lassen sich thermisch labile und/oder schwerflüchtige Substanzen leichter trennen als mit der konventionellen

Gaschromatographie.

Allgemeine Übersichten zum Stand der Extraktion mit Überkritischen Gasen geben Schneider (115), Brunner (116) und Williams (117).

Da es sich gezeigt hat, daß Überkritische Gase wie CO_2 oder Frigene zwar ein hervorragendes Lösungsvermögen für viele organische schwerflüchtige Substanzen aufweisen jedoch eine sehr schlechte Selektivität bezüglich der Trennung von Stoffgemischen besitzen, wird versucht, die extraktiven Eigenschaften fluider Lösungsmittel durch Zusatzstoffe gezielt zu beeinflussen (38, 44, 45, 112).

Über die Wirkungsweise dieser als Entrainer oder Moderatoren bezeichneten Substanzen ist bisher wenig bekannt, eine Vorausberechnung ihres Einflusses ist nicht mit ausreichender Genauigkeit möglich. Fortschritte können zur Zeit nur mit systematischen experimentellen Untersuchungen gemacht werden.

In dieser Arbeit werden Hochdruckphasengleichgewichte einfach aufgebauter ternärer Alkohol-Mischsysteme mit Überkritischem Kohlendioxid experimentell bestimmt und auf ihre Berechenbarkeit mit einer Zustandsgleichung getestet.

Außerdem wird das Lösungsvermögen und die Selektivität des mit Glycolethern modifizierten Kohlendioxids am System CO_2 + 1-Decanol + Hexadecan untersucht.

Die vermessenen Gleichgewichte besitzen als Modellsysteme für die Fortführung von Moderator-Experimenten grundsätzliche Be-

deutung, da bisher vorliegendes Material ähnlicher Thematik sich meist nur auf binäre Systeme beschränkt.

1.2 Einsatzmöglichkeiten der Extraktion mit Überkritischen Lösungsmitteln

Das Verfahren der Fluidextraktion hat gegenüber der Destillation oder der Extraktion mit flüssigen Lösungsmitteln folgende Vorteile:

- a) Der Extrakt ist lösungsmittelfrei. Die Verluste an Lösungsmittel bleiben gering, das Verfahren ist umweltfreundlich.
- b) Die Selektivität für ein bestimmtes Produkt kann mit sehr verschiedenen Methoden wie Druck/Temperaturvariation, Wahl des fluiden Lösungsmittels oder gezielte Modifikation der Lösungseigenschaften durch Zusätze verändert werden.
- c) Thermisch instabile oder nichtflüchtige Stoffe sind nicht destillierbar, können aber mit fluiden Gasen extrahiert werden.
- d) Kohlendioxid als Extraktionsgas ist lebensmittelecht. Extraktionen in der Pharmazeutischen Industrie sowie in der Lebensmittelindustrie können ohne die Gefahr einer Vergiftung des Produkts durchgeführt werden.

2. Phasengleichgewichte fluider Mischsysteme

Dieses Kapitel gibt eine Übersicht über die für die Fluidextraktion wichtigen Phasengleichgewichtstypen. Ausführlicher diskutiert wird das bei den Messungen in dieser Arbeit häufig auftretende Phasengleichgewicht vom Typ III sowie das Phasendiagramm des als Extraktionsgas eingesetzten Kohlendioxids.

2.1 Phasendiagramm des reinen Kohlendioxids

Abbildung 2.1 zeigt eine Auftragung der reduzierten Dichte gegen den reduzierten Druck bei verschiedenen Temperaturen für reines Kohlendioxid. In der Nähe des kritischen Punktes haben die Isothermen einen S-förmigen Verlauf. In diesem Bereich kann bereits

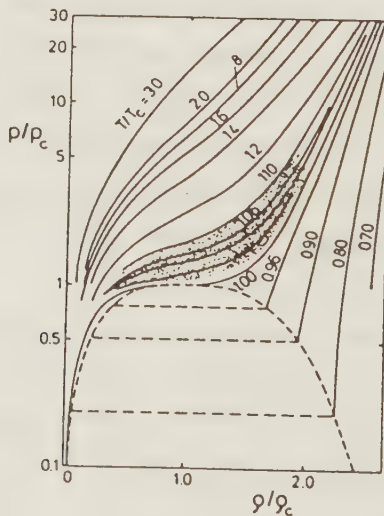


Abb. 2.1 : Auftragung der reduzierten Dichte gegen den reduzierten Druck für verschiedene reduzierte Temperaturen für reines Kohlendioxid (aus (51))

eine geringe Änderung des Druckes oder der Temperatur zu einer großen Dichteänderung führen. Da aber die Dichte des Lösungsmittels für die Löslichkeit eines Stoffes von großer Bedeutung ist, besteht so die Möglichkeit, das Löslichkeitsverhalten von fluidem Kohlendioxid in der Nähe des kritischen Punktes durch Druck- und /oder Temperaturvariation schnell und kontinuierlich zu verändern. Die Schattierung in Abbildung 2.1 macht den für die Fluidextraktion und Fluidchromatographie wichtigen Bereich deutlich. Abbildung 2.2 zeigt eine Druck-Temperatur-Projektion des Phasendiagramms des reinen Kohlendioxids mit den für die verschiedenen Zustandsbereiche typischen Analysen- und Trennverfahren. Auf den gestrichelten Kurven befinden sich zwei Phasen im Gleichgewicht.

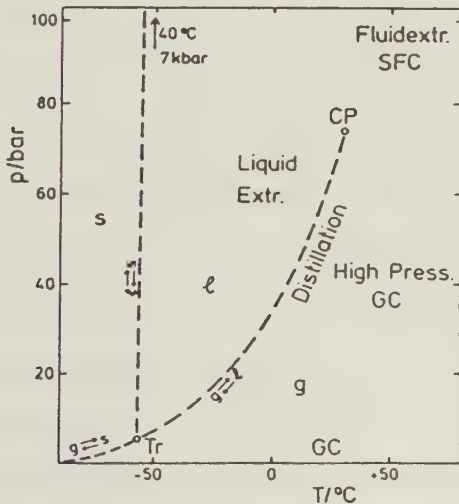


Abb. 2.2 : $p(T)$ -Phasendiagramm des reinen Kohlendioxids (aus (52))

Die Dampfdruckkurve gl beginnt am Tripelpunkt T_T und endet am kritischen Punkt CP, der durch die kritischen Daten

$$T_C = (304.20 \pm 0.05) \text{ K} \quad p_C = (7.3858 \pm 0.005) \text{ MPa}$$

$$\text{und} \quad \rho_C = (0.468 \pm 0.005) \text{ g/cm}^3 \text{ (83)}$$

festgelegt ist.

2.2 Phasendiagramme fluider Zweistoffsysteme

Die bei binären fluiden Mischungen vorkommenden Phasengleichgewichtstypen lassen sich anhand des Verlaufs der kritischen Kurven besonders gut klassifizieren (52,71,118). Abbildung 2.3 zeigt schematische p-T-Projektionen der sechs wichtigsten Diagrammtypen für ein binäres System. Die durchgezogenen Linien stellen die Dampfdruckkurven der reinen Komponenten 1 und 2 dar, mit U und L sind die oberen und unteren kritischen Endpunkte der mit - . - . - markierten Dreiphasen-llg-Linie bezeichnet. Die gestrichelten Linien stellen kritische Kurven dar. Mit CP_I bzw. CP_{II} werden die kritischen Punkte der reinen Substanzen bezeichnet.

Das in Abbildung 2.3 a gezeigte Phasengleichgewicht vom Typ I zeichnet sich durch eine kontinuierliche kritische lg-Kurve und die Abwesenheit von Flüssig-Flüssig-Entmischungerscheinungen aus. Als typisches Beispiel für dieses Verhalten sei das System

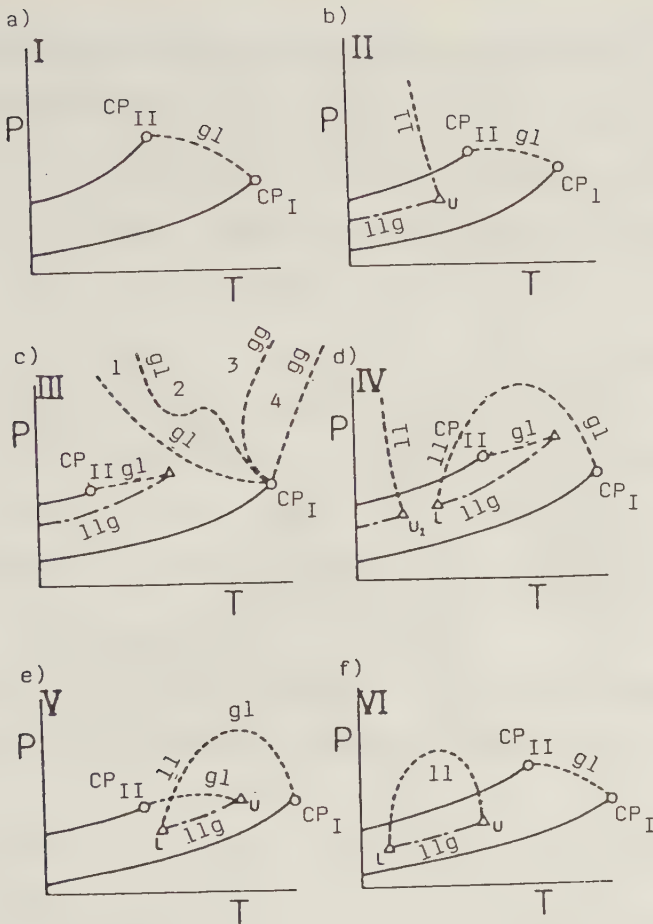


Abb. 2.3 : Phasendiagramme binärer Zweistoffsysteme in
Anlehnung an van Konynenburg (aus (123))

Methan + Ethan (119) genannt.

Beim Phasendiagramm vom Typ II in Abbildung 2.3 b tritt eine Flüssig-Flüssig-Entmischung unterhalb der kritischen Temperatur der leichter flüchtigen reinen Komponente 1 auf. Neben der kri-

tischen lg-Kurve existiert eine zusätzliche kritische Linie mit einem oberen kritischen Endpunkt, der, je nach Auftreten von azeotropischen Phänomenen, oberhalb oder unterhalb der Dampfdruckkurve der leichter flüchtigen Komponente liegen kann (120). Vom kritischen Endpunkt ausgehend verläuft eine Dreiphasen-llg-Linie zu niedrigen Drücken und Temperaturen.

Die Phasendiagramme vom Typ III, IV und V sind durch das Fehlen einer kontinuierlichen lg-Entmischungskurve zwischen den kritischen Punkten der reinen Substanzen gekennzeichnet.

Beim Typ III in Abbildung 2.3 c gibt es grundsätzlich vier verschiedene Möglichkeiten für den Verlauf des bei CP_I beginnenden Astes der kritischen Kurve:

1. Der Ast beginnt bei CP_I mit negativer Steigung und verläuft zu höheren Drücken ohne ein Temperaturminimum zu erreichen (Kurve 1).
2. Die kritische Kurve erreicht zuerst ein Druckmaximum und ein Druckminimum um dann mit negativer Steigung zu höheren Drücken und niedrigeren Temperaturen zu verlaufen (Methanol + Ethan, (124), Kurve 2).
3. Der Kurvenast kann wie in Kurve 3 durch ein Temperaturminimum verlaufen ("Gas-Gas-Gleichgewicht 2. Art").
4. Die kritische Kurve beginnt bei CP_I und setzt sich direkt zu höheren Drücken und Temperaturen fort (Kurve 4, "Gas-Gas-Gleichgewicht 1. Art").

Abbildung 2.4 zeigt eine dreidimensionale pTx-Projektion eines Systems vom Typ III. Der Verlauf der kritischen Kurve entspricht der Kurve 2 in Abbildung 2.3 c. Zum besseren Verständnis von Abbildung 2.4 a dienen die zweidimensionalen Abbildungen 2.4 a-d, die px-, pT- und Tx-Projektionen der Abbildung 2.4 a darstellen.

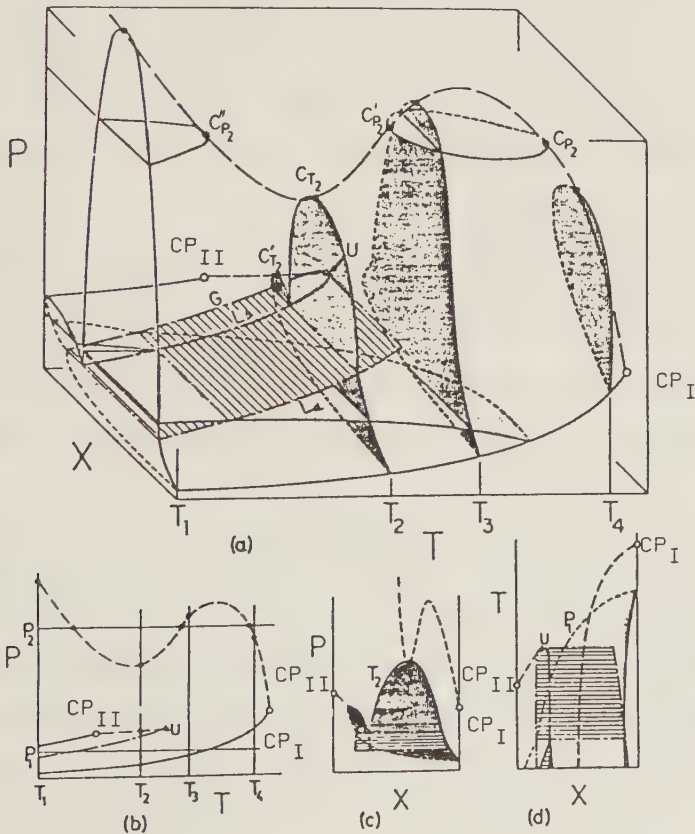


Abb. 2.4 : pTx-Phasendiagramm eines Systems vom Typ III
(aus (123))

Das Phasenverhalten der Typ IV und V Mischungen wird in Abbildung 3 d bzw. 3 e illustriert. Die kritische lg-Linie beginnt beim kritischen Punkt der weniger flüchtigen reinen Komponente und endet in einem unteren kritischen Endpunkt L, der durch die Dreiphasenlinie llg mit einem oberen kritischen Endpunkt U verbunden ist. Systeme vom Typ IV haben einen zusätzlichen oberen kritischen Endpunkt bei niedrigeren Temperaturen, der mit dem kritischen Endpunkt in Abbildung 2.3 b verglichen werden kann. Das Phasenverhalten vom Typ IV läßt sich beim System Methan + 1-Hexen (122) wiederfinden, Phasengleichgewichte vom Typ V wurden bereits von Büchner (12) untersucht.

Bei Phasengleichgewichten vom Typ IV in Abbildung 2.3 f endet die Dreiphasenlinie in einem unteren kritischen Endpunkt L, der mit einem oberen kritischen Endpunkt sowohl durch eine Dreiphasenlinie llg als auch durch eine kritische Kurve ll verbunden ist. Entmischungskurven vom Typ VI finden sich beim System n-Butoxyethanol + H_2O (121).

Durch die Existenz kontinuierlicher Übergänge zwischen den einzelnen Phasengleichgewichtstypen und durch das Auftreten von Azeotropie und festen Phasen sind eine Vielzahl von Zwischentypen möglich, die bei der hier vorgenommenen Klassifizierung nicht berücksichtigt werden konnten. Bei den noch wesentlich komplexeren Vielkomponentensystemen wird versucht, das Phasenverhalten durch die Beschreibung trikritischer Punkte, ternärer kritischer Kurven sowie durch die Form von auftretenden Mehrphasenbereichen im pTx-Raum eines Phasendiagramms zu klas-

sifizieren (58,59). Umfassende Darstellungen zur Systematik der Phasengleichgewichte finden sich bei Rowlinson (118), Schneider (71), Koningsveld (65) und Vogel (55).

3. Experimenteller Teil

3.1 Hochdruckautoklaven für Phasengleichgewichtsmessungen

In den letzten zwei Jahrzehnten ist in der Literatur eine große Anzahl von Hochdruckautoklaven beschrieben worden. Obwohl es sich dabei um für den jeweiligen Verwendungszweck optimierte Einzelstücke handelt, sind sie in der Grundkonzeption durchaus vergleichbar. Fast alle Konstruktionen bestehen aus einem druckfestem Zylinder, der zur optischen Beobachtung des Inhalts mit Saphirfenstern versehen ist. Die Auswahl der Spezialstähle erfolgt nach dem angestrebten Druck- und Temperaturbereich. Für Niedrigtemperaturaufkochen wird oft eine Kupfer-Beryllium Legierung benutzt, für hohe Temperaturen wird das ebenfalls unmagnetische NIMONIC 90 (30) (ca. 60% Ni, 20% Cr, 16.5% Co, außerdem Ti, Cu, Si, Mn, S, C, Al, Fe in kleinen Mengen) eingesetzt. Der Druck wird in der Regel mit Spindelpressen, die mit einem geeigneten Druckmedium gefüllt sind, über Kapillaren auf einen beweglichen Stempel oder einen Metallbalg übertragen. Zum direkten Einfüllen gasförmiger Substanzen werden Membrankompressoren benutzt. Detaillierte Beschreibungen über Konstruktion und Betrieb von Hochdruckautoklaven finden sich bei Tsiklis (31), Young (32), Schneider (33) und Brunner (34).

3.2 Meßtechniken

Als experimentelle Methoden zur Phasengleichgewichtsmessung stehen im wesentlichen zwei Meßtechniken zur Wahl, die sich im Anwendungsgebiet und apparativem Aufwand stark voneinander unterscheiden. Im folgenden sollen diese in der Literatur als "synthetische" bzw. "analytische Methode" bekannten Meßtechniken näher erläutert werden.

3.2.1 Die synthetische Methode

Der Einsatzbereich der synthetischen Methode ist die Bestimmung von Phasengleichgewichten binärer Systeme. Eine Mischung bekannter Zusammensetzung wird in den mit Saphirfenstern ausgerüsteten Autoklaven gefüllt. Druck und Temperatur werden so gewählt, daß die Mischung sich im homogenen, einphasigen Zustand befindet. Nun wird einer der beiden Parameter (Druck oder Temperatur) solange variiert, bis durch das Saphirfenster eine Phasentrennung zu beobachten ist. Das Auftreten einer zweiten Phase ist mit einer starken Lichtstreuung durch Tröpfchenbildung verbunden, so daß im allgemeinen der Entmischungspunkt sehr exakt festgelegt werden kann. Als Meßergebnis erhält man $p(T)$ -Isoplethen, Phasengrenzlinien bei konstanter Zusammensetzung in Funktion von Druck und Temperatur. Die Detektion der Entmischung kann sowohl visuell, d.h. durch Betrachten des Autoklaveninhalts im Durchlicht mit einem Mikro-

oskop (35,36), als auch elektronisch, z.B. mit einer Photozelle (37) erfolgen. In größerer Entfernung vom kritischen Punkt wird die synthetische Methode ungenau, da die geringere gewordene Konzentration der zweiten Komponente für die exakte Festlegung des Entmischungspunktes nicht mehr ausreicht. Der Vorteil dieser Meßmethode liegt in der genauen Bestimmung von kritischen Daten (p_c , T_c , x_c). Nach der synthetischen Methode arbeitende Autoklaven haben typische Volumina von 5-50 cm³. Die Messungen lassen sich relativ rasch mit geringem apparativem Aufwand durchführen. Da die Zusammensetzung der Komponenten vor Beginn der Messung beim Einfüllen in den Autoklaven bestimmt wird, kann auf eine kostspielige Analytik und auf ein kompliziertes Probeentnahmesystem verzichtet werden.

3.2.2 Die analytische Methode

Die zunehmende Bedeutung von Fluidextraktionen und die Entwicklung neuer Techniken in der petrochemischen Industrie erfordern eine Meßmethode, bei der sowohl Phasengleichgewichte von Mehrkomponentensystemen als auch die jeweilige Zusammensetzung der koexistierenden Phasen bestimmt werden kann. Diese Möglichkeit ist bei der analytischen Methode gegeben. Bei diesem Meßprinzip werden nach Einfüllen der Substanzen in den Autoklaven Druck und Temperatur so vorgegeben, daß die Mischung in zwei Phasen zerfällt. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes können den koexistierenden Phasen Proben entnommen

werden, deren Zusammensetzung in der Regel mittels eines Gaschromatographen bestimmt wird. Als Meßergebnis erhält man direkt die Lage der Konnoden. Typische, nach der analytischen Methode arbeitende Autoklaven haben große Volumina ($50-500\text{ cm}^3$) und eine hohe, schlanke Form. Das gegenüber der synthetischen Methode deutlich größere Volumen mildert Störungen des Gleichgewichts, die durch Substanzverlust, Druckabfall und Temperaturschwankungen bei der Probenentnahme verursacht werden. Durch die hohe Bauart des Druckzylinders kann die Phasengrenzlinie in größerer Entfernung zu den Probenahmeventilen gehalten werden. Dies verhindert ein Mitreißen der zweiten Phase während der Probeentnahme.

Ein prinzipbedingter Vorteil der analytischen Methode ist die genaue Bestimmung des Randbereichs der Koexistenzkurve, da geringe Konzentrationen einer auftretenden zweiten Phase analytisch noch gut erfaßt werden können, während die synthetische Methode mit visueller Beobachtung keine genauen Werte mehr liefern kann. Die Bestimmung kritischer Daten ist mit der analytischen Methode dagegen problematisch, da die für eine Probenentnahme nötige, deutliche Phasentrennung in der Nähe des kritischen Punktes wegen zu geringer Dichteunterschiede der koexistierenden Phasen nicht mehr gegeben ist.

Neben dem erheblich höherem Zeit- und Arbeitsaufwand machen hochentwickelte analytische Instrumente und konstruktiv anspruchsvollere Autoklaven die analytische Methode kostenintensiv.

3.3 Die Meßapparatur

Der für die Phasengleichgewichtsmessungen eingesetzte Hochdruckautoklav basiert auf einer Entwicklung von Konrad (38), dessen erste Testmessungen bereits zu interessanten Erkenntnissen über das Phasenverhalten ternärer Systeme führten (39).

Katzenski-Ohling (40) konnte das Probennahmesystem durch den Einbau eines mit einem Piezokristall arbeitenden Druckaufnehmers verbessern.

In dieser Arbeit wurde eine neue, besser zu handhabende Probenahmeschleife konstruiert. Das ungenau arbeitende, elektronische Druckmeßsystem des Autoklaven wurde durch ein analoges Zeigermanometer ersetzt. Für orientierende Messungen an Flüssig-Flüssig-Systemen steht jetzt eine Spindelpresse zur Verfügung. Die Zuverlässigkeit des magnetischen Rührers konnte durch den Einbau eines Teflonlagers am Autoklavenboden wesentlich verbessert werden. Abbildung 3.1 zeigt eine Übersicht über den Hochdruckteil der Meßapparatur.

3.3.1 Aufbau des Autoklaven

Entsprechend den Anforderungen der analytischen Meßmethode besteht der Autoklav aus einem schlanken Stahlzylinder mit einem Innendurchmesser von 20 mm und einem Außendurchmesser von 100 mm bei einem Innenvolumen von 100 cm³. Als Werkstoff wurde der unmagnetische Stahl NIMONIC 90 gewählt. Der Auto-

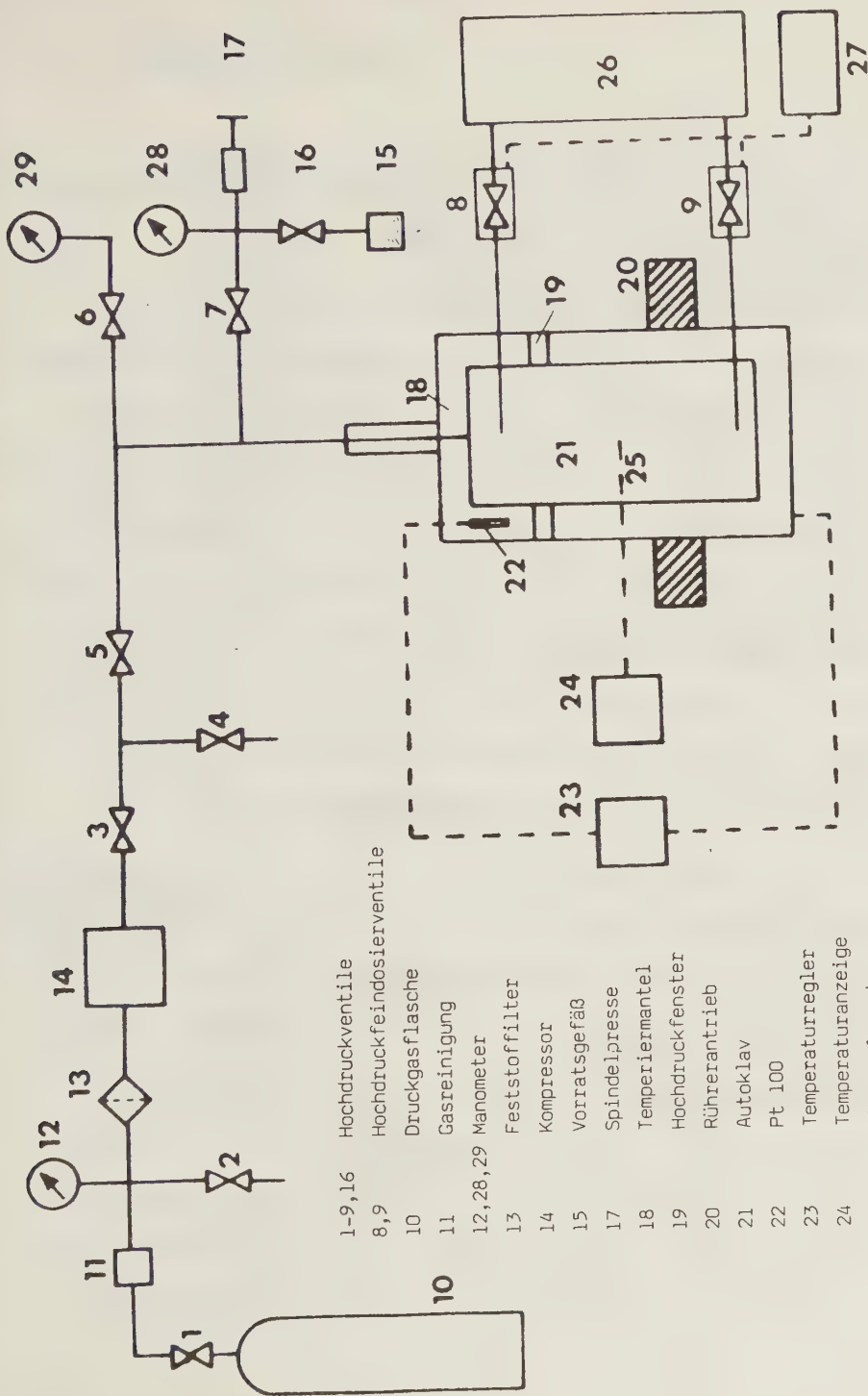


Abb. 3.1 : Hochdruckteil der Meßapparatur

klav wurde für einen maximalen Betriebsdruck von 300 MPa bei einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 473 K ausgelegt.

Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Aufbau des Autoklaven. Der Druckzylinder ist mit drei 2 mm-Bohrungen versehen, von denen die mittlere (Position 7) zur Aufnahme des Stahlmantelthermoelementes dient. Der Anschluß befindet sich 90 mm oberhalb des Autoklavenbodens und wird mit einem hart aufgelöteten, konischen Blindstopfen gedichtet. Durch die beiden verbleibenden Bohrungen sind Hochdruckkapillaren mit einem Außendurchmesser von 1.7 mm und einem Innendurchmesser von 0.1 mm bis nahe an die Rührerachse geführt. Die Kapillaren sind mit einem Gewinde M 1.7 versehen, auf das ein durchbohrter Blindstopfen aufgeschraubt und hart verlötet ist. Die obere Kapillare befindet sich 150 mm über dem Autoklavenboden, die Entfernung zur unteren Probenahmestelle beträgt 130 mm.

Die Bohrung des nach dem Bridgman-Prinzip (41) konstruierten Verschußstempels dient gleichzeitig als obere Führung der Rührerachse. Der aus NIMONIC 90 gefertigte Stempel hat einen Durchmesser von 28 mm, der Durchmesser der aus Teflon gearbeiteten Dichtung beträgt 28.1 mm. Entgegen der Konstruktion von Konrad (38) wurden zur besseren Führung und leichterem Einbau Deltaringe aus Messing benutzt.

In 120 mm Höhe befinden sich rechtwinkelig zu den Probenahmekapillaren zwei Hochdruckfenster aus synthetischem Saphir, die ein Betrachten des Autoklaveninhalts im Durchlicht erlauben.

Schnitt AC

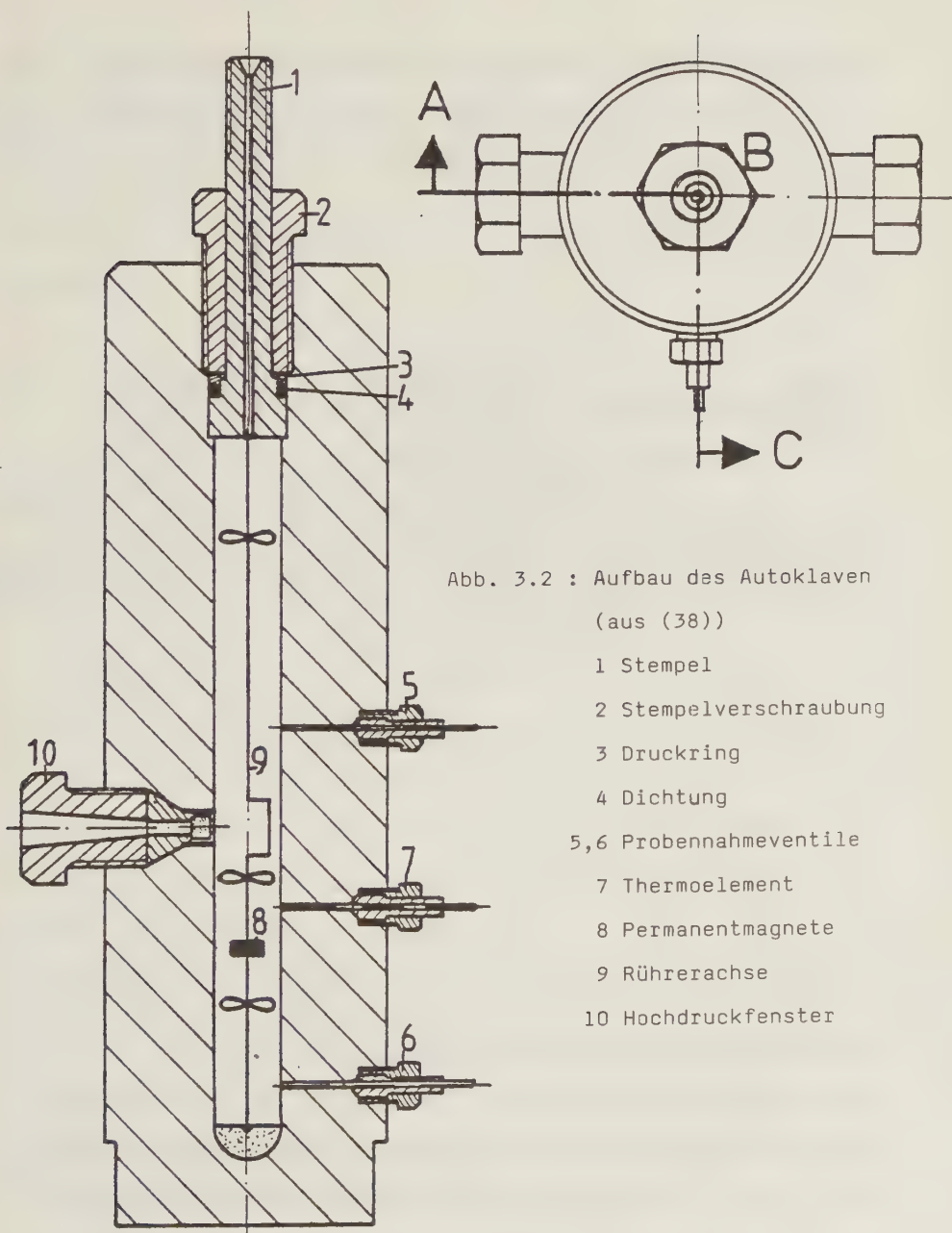


Abb. 3.2 : Aufbau des Autoklaven
(aus (38))

1 Stempel

2 Stempelverschraubung

3 Druckring

4 Dichtung

5,6 Probennahmeventile

7 Thermoelement

8 Permanentmagnete

9 Rührerachse

10 Hochdruckfenster

Um bei einem möglichen Bersten der Fenster optimale Sicherheit zu gewährleisten, erfolgt der Einblick rechtwinkelig über einen Umlenkspiegel. Abbildung 3.3 zeigt den Aufbau der Hochdruckfenster.

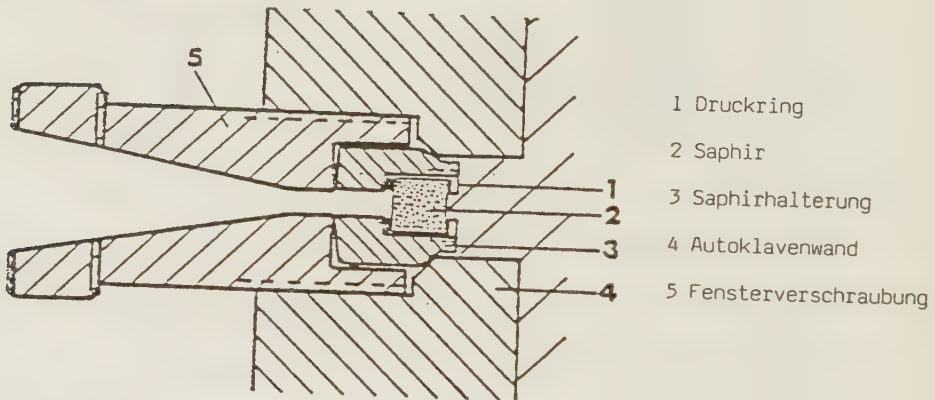


Abb. 3.3 : Aufbau eines Hochdruckfensters
(aus (38))

Die Saphire haben einen Durchmesser von 10 mm und eine Länge von 9 mm. Druckring, Halterung und Verschraubung sind aus NIMONIC 90 gefertigt. Die Dichtung der Fenster erfolgt durch eine 0.01 mm starke Teflonfolie. Kunststoffolien als Dichtungen zwischen Saphir und Fensterhalterung sind wesentlich problemloser in der Handhabung als Metall-Sandwich-Dichtungen. Hoch-

polymere wie Teflon haben den Nachteil, durch häufigen Druck- und Temperaturwechsel schnell zu fließen. Metall-Sandwich-Dichtungen (z.B. Al-Au-Al) sind schwierig herzustellen und abzudichten, können aber noch weit über dem Temperaturlimit von Teflon (ca. 423 K) bei hohen Drücken eingesetzt werden ohne zu zerreißen.

3.3.2 Druckerzeugung und -kalibrierung

Für die Druckerzeugung stehen zwei miteinander gekoppelte Membrankompressoren der Firma Nova und eine Spindelpresse des gleichen Herstellers zur Verfügung. In beiden Fällen dient als druckübertragendes Medium eine der zu untersuchenden Substanzen. Gase werden über eine Druckflasche den Kompressoren zugeführt, die Spindelpresse ist an ein Vorratsgefäß mit dem flüssigen Druckmedium angeschlossen. Die Substanzen werden über eine 2m lange 1/8 Zoll-Kapillare direkt in den Autoklaven komprimiert. Auf eine Trennung von Druckerzeugungssystem und Autoklav konnte verzichtet werden, da die Konzentrationsbestimmung nach Gleichgewichtseinstellung der Phasen unmittelbar im Autoklaven erfolgt.

Bewegliche Stempel verursachen durch die Reibung ihrer Dicht- ringe eine Druckhysterese und damit eine größere Meßunsicherheit. Metallbälge sind kostspielig und besonders schwierig zu handhaben, da kleinste Druckschwankungen ein Reißen des Balges zur Folge haben. Zusätzlich ist der Hub beschränkt und die Rück-

stellkraft kann zu Meßverfälschungen führen.

Diffusionsbedingter Massenverlust durch den nach oben offenen Autoklaven konnte durch die 1/8 Zoll-Anschlußkapillare mit nur 0.25mm Innendurchmesser minimiert werden. Die obere Probennahmestelle befindet sich weit genug von der Zuleitungskapillare des Autoklaven entfernt, um Meßverfälschungen durch unvermeidbare Druckverluste bei der Probennahme (dadurch leichtes Nachströmen des Druckmediums in den Autoklaven) auszuschließen.

Zur Druckmessung wurde ein Zeigermanometer der Firma Heise mit dem Anzeigebereich 0-1000 bar bei einer Genauigkeit von ± 1 bar eingesetzt. Bei den anfangs parallel zur Kontrolle benutzten elektronischen Druckmeßdosen der Firma Burster wurden grobe Abweichungen und eine hohe Unzuverlässigkeit festgestellt. Mehrfach durchgeführte Kalibrierungen mit der Druckwaage des Instituts ergaben keine Meßwertkonstanz. Für das Analogmanometer liegt ein Eichprotokoll der Firma Heise Bourdon Tube Comp., Newton, Connecticut, USA vor.

3.3.3 Temperaturregelung und -messung

Der Autoklav wurde für einen Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 423 K konzipiert. Für die bei niedrigen Temperaturen notwendige Gegenkühlung ist der Druckzylinder mit einem 5 mm dickem Kupferrohr umgeben, auf das eine Kühlschlange und neun Kupferhülsen zur Aufnahme der acht 240 Watt-Heizpatronen und des Platinwiderstandsthermometers hart aufgelötet sind.

Zusätzliche Bohrungen dienen der Durchführung der Probenahme-
kapillaren und der freien Sicht auf die Hochdruckfenster. Den
Aufbau des Temperiermantels zeigt Abbildung 3.4.

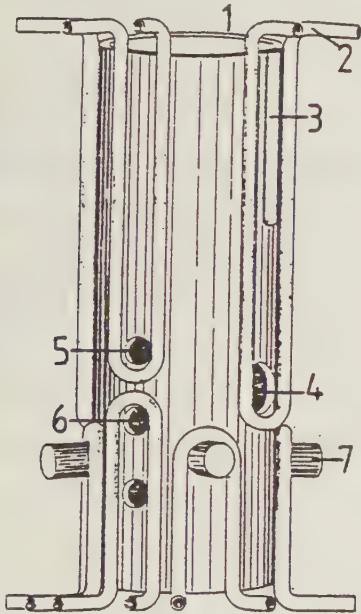


Abb. 3.4 : Temperiermantel (aus (38))

- 1 Kupferrohr
- 2 Kühlschlangen
- 3 Heizpatronen
- 4 Fensterbohrung
- 5 Bohrung für Probenahmekapillare
- 6 Bohrung für Thermoelement
- 7 Weicheisenkerne

Die Temperaturbestimmung erfolgt durch ein Chromel-Alumel-
Stahlmantelthermoelement von 1 mm Durchmesser, welches durch
eine Bohrung in direktem Kontakt zum Autoklaveninhalt steht. Das
Thermoelement und die in einem Dewar mit Eiswasser befindliche
Referenzstelle sind an ein 4 1/2-stelliges Digitalvoltmeter der
Firma Keithley zur Anzeige der Thermospannung angeschlossen.

Die Temperatursteuerung des Autoklaven erfolgte über das Steuerteil R 25 und das Regelteil R 3 der Firma Lauda über den im Temperiermantel montierten Platinwiderstand. Die Regelabweichungen von bis zu 0.2 K erforderten ständige Kontrollen und manuelle Korrekturen an der Regeleinheit.

Die Kalibrierung des Thermoelementes wurde in dieser Arbeit über einen Temperaturbereich von 313-423 K durchgeführt. Als Referenz diente das von der Physikalisch-Technischen-Bundesanstalt geeichte Platin-Widerstandsthermometer 32 PTB 73. Die mit einer Genauigkeit von 0.02 K aufgenommenen 113 Meßpunkte wurden an ein kubisches Polynom der Form

$$(T/^{\circ}\text{C}) = a + b(U/\text{mV}) + c(U/\text{mV})^2 + d(U/\text{mV})^3$$

angepaßt. Die Konstanten lauten:

$$a: 0.5705 \quad b: 25.276 \quad c: -0.433 \quad d: 0.0427$$

Die Genauigkeit beträgt ± 0.1 K. Die Temperaturmessung wurde im Laufe dieser Arbeit bei den Meßtemperaturen 393.15 K und 333.15 K mehrmals überprüft. Dazu wurde der Autoklav nach Entfernen des Bridgman-Stempels vollständig mit Öl gefüllt und ein geeichtes Stabthermometer der Firma Brandt so in das Öl getaucht, daß sich die Meßstelle des Thermometers in Autoklavenmitte befindet. Bei der Kalibrierung befand sich der Faden der Hg-Thermometer jeweils auf Meßtemperatur. Die vom Eichamt Wertheim mit einer Meßunsicherheit von ± 0.03 K geeichten Stabthermometer zeigten eine gute Über-

einstimmung der Meßwerte mit der Temperaturkalibrierung des Thermo-
elementes im Rahmen der angegebenen Meßgenauigkeit über den gesam-
ten Zeitraum der Messungen.

3.3.4 Der Rührer

Die Rührung in Hochdruckautoklaven im Labormaßstab erfolgt in
der Regel magnetisch. Während für kleinvolumige, nach der syn-
thetischen Methode arbeitende Autoklaven mit Teflon beschichtete,
magnetische Rührstäbe eingesetzt werden können, erfordern die
hohen und schlanken analytisch arbeitenden Autoklaven erheblich
höheren konstruktiven Aufwand, da hier ein von außen mit einem
Motor angetriebener Rührstab für die vollständige Durchmischung
des Autoklaveninhaltes nicht ausreichen würde.

Der in dieser Arbeit eingesetzte Rührer wurde so konstruiert,
daß eine effektive Vermischung der Komponenten über die gesamte
Höhe des Druckzylinders gewährleistet ist. Der Rührer besteht aus
einer 2 mm starken Achse, an der drei Propeller in unterschied-
lichen Höhen befestigt sind. Zusätzlich ist ein Kreuz aus vier
Permanentmagneten der Größe 5x5x7 mm aus Cobalt-Samarium (SmCo_5)
montiert. Die Rührerwelle ist am Autoklavenboden in einer mit
Teflon ausgekleideten, durch ein herausnehmbares Achsenkreuz
zentrierten Hülse gelagert. Den Gesamtaufbau des Rührwerkes
zeigt Abbildung 3.5.

Anders als bei den ähnlich aufgebauten Rührwellen von Swaid (42)
und Reißig (43) erfolgt der Antrieb des wie ein Synchronmotor

Schnitt DF

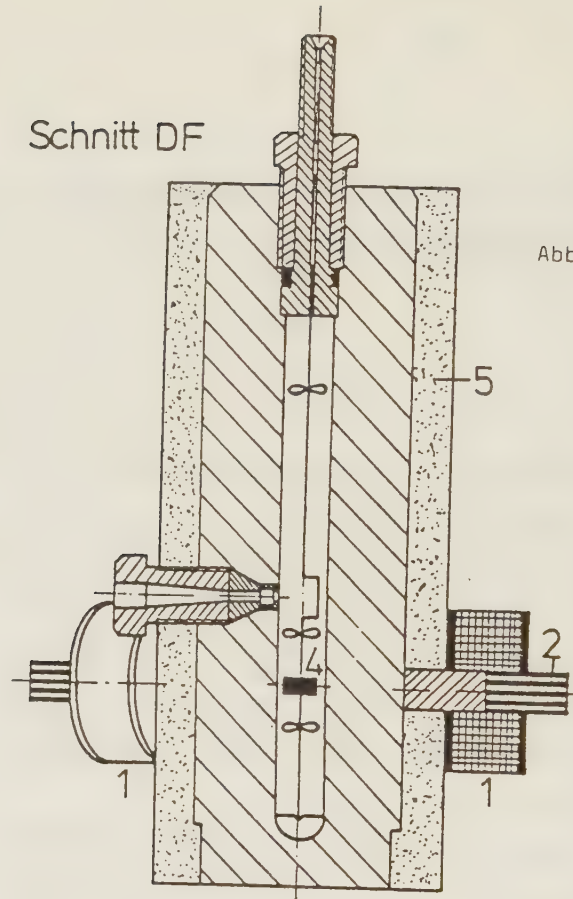
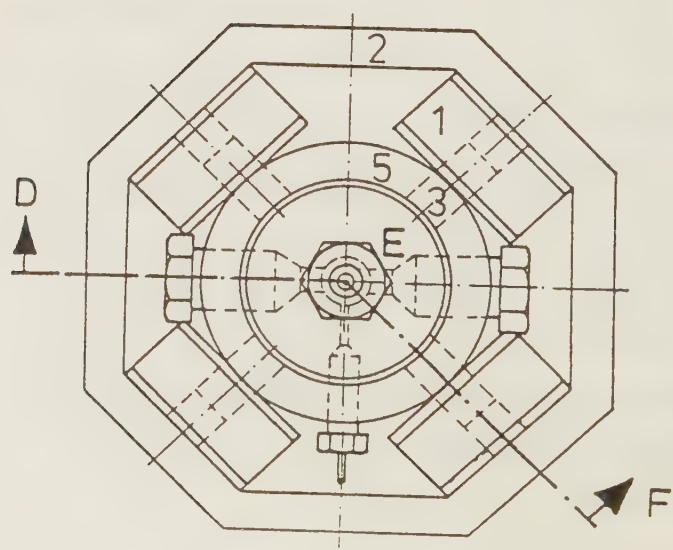


Abb. 3.5 : Aufbau des Rührers
(siehe (38))

- 1 Spulen
- 2 Dynamobleche
- 3 Weicheisenkerne
- 4 Permanentmagnete
- 5 Temperiermantel



arbeitenden Rührers durch vier in der Höhe der Permanentmagneten angeordneten Spulen. Die Spulen bestehen aus je 1000 Wicklungen eines 1 mm starken Kupferdrahtes auf ein Dynamoblech mit einem Eisenquerschnitt von 4 cm^2 . Zur Erniedrigung des magnetischen Widerstandes zwischen Elektromagneten und Permanentmagneten wurde der Temperiermantel durch Weicheisenkerne magnetisch überbrückt.

Jeweils benachbarte Spulen werden antiparallel durch eine Rechteckspannung angesteuert und erzeugen so ein rotierendes Magnetfeld. Wenn der Schwingkreis der in Abbildung 3.6 gezeigten Steuerelektronik mit seiner Resonanzfrequenz von 20 Hz betrieben wird, ergibt sich die hohe Rührgeschwindigkeit von 10 Umdrehungen pro Sekunde.

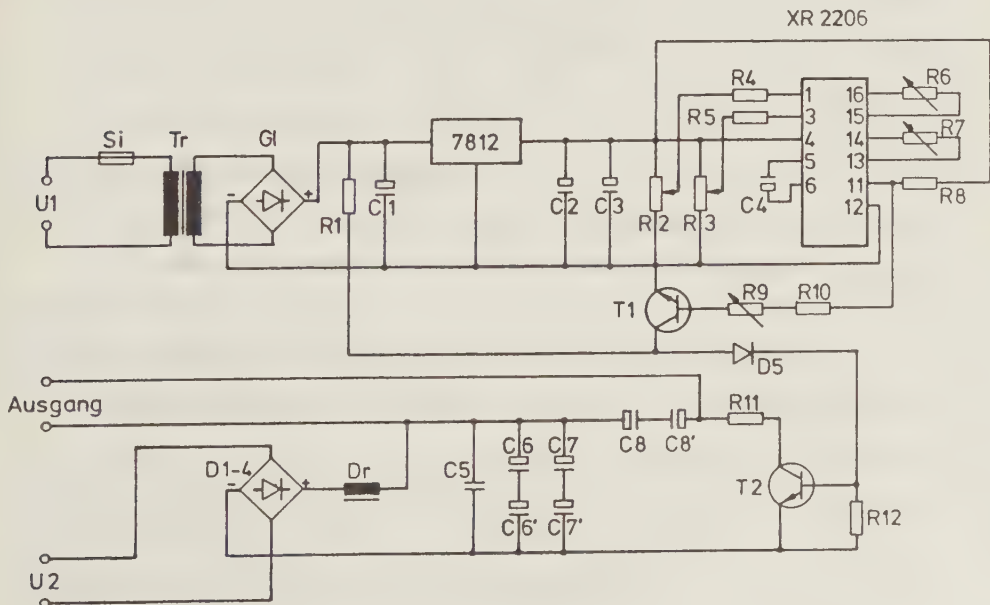


Abb. 3.6 : Steuerelektronik des Rührers (siehe (40))

3.3.5 Das Probennahmesystem

Neben extraktiven Verfahren (4,45) werden für die Probenanalyse bei der analytischen Methode Gaschromatographen (43, 46) benutzt, die Probennahmen und Analysen ohne zeitraubende Aufbereitung der Substanzen, wie sie bei gravimetrischen Verfahren oder bei Titrationsen erforderlich sind, ermöglichen. Die Art der Zuführung der Probe in den Chromatographen ist in hohem Maße abhängig von den physikalischen Eigenschaften des zu analysierenden Stoffgemisches. Handelt es sich um niedrig siedende, im Dampfdruck vergleichbare Substanzen, kann die aus dem Autoklaven entnommene Probe in gasförmigem Zustand über eine Kapillare direkt auf die Säule geleitet werden. Für hochsiedende Komponenten ist die Methode weniger geeignet, da die Probe vor der Aufgabe auf die Analysensäule erst verdampft werden muß. Das dazu erforderliche, bei sehr hohen Temperaturen arbeitende Probennahmesystem ist schwierig zu handhaben und auf thermisch stabile Substanzen beschränkt. Substanzgemische mit stark verschiedenen Dampfdrücken, Polaritäten und thermischen Belastbarkeiten sind von einer einzigen Säule nur sehr schwierig zu trennen. Das in Abbildung 3.7 gezeigte Probennahmesystem ist sowohl für gasförmige als auch für schwerflüchtige und temperaturempfindliche Stoffe geeignet.

Die beiden mit einer 1/16 Zoll-Kapillare an den Autoklaven angeschlossenen Hochdruckfeindosierventile der Firma Nova führen über eine gemeinsame 1/4 Zoll-Edelstahlkapillare zu einer Glasburette

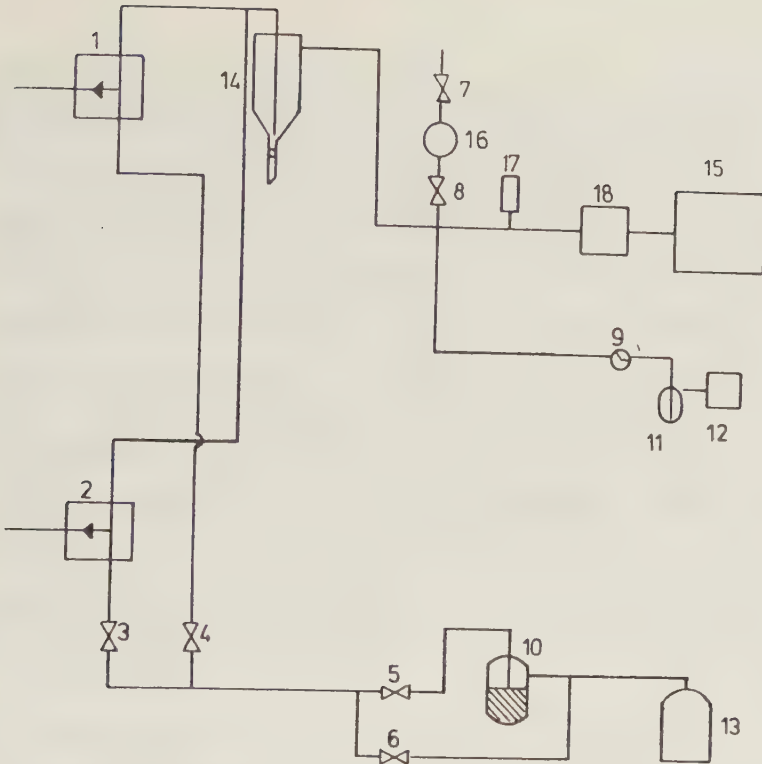


Abb. 3.7 : Probennahmesystem

- | | | | |
|-----|---------------------------|-----|--------------------------------|
| 1 | Hochdruckfeindosierventil | 2 | Hochdruckfeindosierventil |
| | obere Phase | | untere Phase |
| 3-6 | Nadelventile | 7-8 | 2-Wege-Glasschliff-Hähne |
| 9 | 3-Wege-Teflon-Hahn | 10 | Vorratsgefäß für Lösungsmittel |
| 11 | Kühlfalle | 12 | Vakuumpumpe |
| 13 | Druckgasflasche | 14 | Glasbürette mit Teflon-Hahn |
| 15 | Druckanzeige (Multimeter) | 16 | Kalibriervolumen |
| 17 | Septum zur Entnahme gasf. | 18 | Druckmeßdose |
| | Proben | | |

14 mit Teflonhahn. An dieser Bürette befindet sich eine zweite 1/4 Zoll-Kapillare, die über eine hartgelötete 4-Weg-Verzweigung diesen Teil des Probennahmesystems mit dem Kalibriervolumen 16, dem Druckaufnehmer 18 und der Vakuumpumpe 12 verbindet. Da das Volumen der Feindosierventile bei der Probennahme als Totvolumen in Erscheinung tritt, wurde es durch den Einbau eines Teflonkonusses auf $0.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ verringert (38).

Das als Lösungsmittel für die schwerflüchtigen Substanzen verwendete Tetrahydrofuran löste sehr schnell das Hochvakuumfett von den geschliffenen Glashähnen und bewirkte nach kurzer Zeit ein Festfressen der Glashähne beim Evakuieren des Probennahmesystems. Um dieses Problem zu umgehen, wurde während der vorliegenden Arbeit der Dreiweghahn 9 und der Auslaufhahn der Bürette aus Teflon gefertigt.

Gegenüber einer früheren Anordnung (40) wurde das Volumen der Probenschleife deutlich verkleinert. Für die gleiche Entnahmemenge an Substanz aus dem Autoklaven ist nun ein wesentlich größerer Druckanstieg im Probennahmesystem erzielbar. Dadurch werden Schwierigkeiten bei der Bestimmung des gasförmigen Anteils der Probe durch flüssige Substanzen mit bereits wahrnehmbarem Dampfdruck vermindert.

Das Volumen des Kolbens 16 wurde mit Quecksilber zu $(72.66 \pm 0.02) \text{ cm}^3$ bestimmt. Mit diesem Kalibriervolumen ist das Volumen des Probennahmesystems bestimmbar. Die Messungen ergaben einen Mittelwert für das Volumen von $(37.8 \pm 0.3) \text{ cm}^3$.

Der Druck in der Probennahmeschleife wird mit einem Subminiatur-

druckaufnehmer der Firma Burster gemessen. Die Druckdose ist an ein 4 1/2-stelliges Multimeter der Firma Keithley angeschlossen, das den gemessenen Druck als Spannung anzeigt. Der Meßbereich liegt zwischen Vakuum und 0.1 MPa. Da im Verlauf der Messungen eine Nullpunktsdrift in der Meßanordnung Druckdose-Multimeter festgestellt wurde, mußte die Kalibrierung mit einem Quecksilbermanometer in regelmäßigen Abständen wiederholt werden. Im nutzbaren Druckbereich (0.001-0.09 MPa) ergab sich eine lineare Abhängigkeit des Druckes von der Spannung. Die zuletzt mit der Korrelation 0.9998 an die Meßdaten angepaßte Funktion lautet:

$$p/\text{MPa} = (U/\text{mV} + 1.0441)/0.22683$$

3.4 Probennahme

Nach Beendigung des Rührvorgangs und Abwarten der Gleichgewichtseinstellung der koexistierenden Phasen wird durch kurzes Öffnen des Feindosierventils 1 eine Probe aus der oberen Phase entnommen und in das zuvor evakuierte Probennahmesystem überführt. Nun kann das Probennahmesystem über Hahn 9 belüftet, der schwerflüchtige Teil der Probe mit über die Ventile 3-5 zugesetztem THF in die Glasbürette 14 gespült und am Auslauf aufgefangen werden. Dieses auch mit Feindosierventil 2 und der unteren Phase durchzuführende Verfahren dient zum Spülen des Totvolumens, welches durch die bis in den Autoklaven reichenden Kapillaren und

die Feindosierventilvolumina gebildet wird. Die aufgefangenen Proben werden verworfen. Reste des unter einem Druck von 0.5 MPa durch die Kapillaren strömenden Lösungsmittels können durch Schließen von Ventil 5 und Öffnen von Ventil 6 bei offenen Ventilen 3 und 4 mit dem Stickstoff der Druckgasflasche herausgespült werden.

Bei der eigentlichen Probennahme wird ähnlich verfahren. Nach Beendigung des Spülvorganges und erneutem Evakuieren des Probennahmesystems wird durch kurzes Öffnen des Feindosierventils 1 eine Probe in das Probennahmesystem überführt. Dabei wird mit dem Druckaufnehmer 18 die auftretende Druckdifferenz gemessen. Nach Belüften der Anordnung wird die schwerflüchtige Komponente zur weiteren Analyse mit Hilfe des zugesetzten Lösungsmittels durch den Auslauf von Bürette 14 in ein 25 ml-Schnappdeckelglas gespült.

3.4.1 Bestimmung des gasförmigen Anteils der Probe

Mit dem bei der Probennahme festgestellten Druckanstieg kann bei bekanntem Volumen und bekannter Temperatur der Probennahmeapparatur die Stoffmenge der gasförmigen Komponente in mol ermittelt werden. Als Zustandsfunktion wurde die van der Waals-Gleichung in der Form

$$(V/n)^3 - (V/n)^2 \cdot ((b + (RT/p))) + V \cdot a/n \cdot p - a \cdot b/p = 0$$

mit den Konstanten für Kohlendioxid von

$$a = 2736 \text{ Torr}^* \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \quad \text{und} \quad b = 32.528 \text{ l mol}^{-1}$$

benutzt. Mit einem hand-held Computer vom Typ Hewlett-Packard HP-71 B wurde zuerst ein Startwert für die Stoffmenge n aus der idealen Gasgleichung errechnet. Dieser Startwert wurde vom Rechner in die wie oben umgeformte van der Waals-Gleichung eingesetzt. Durch schrittweises Variieren dieses Startwertes mit einem nach der Halbintervallmethode arbeitenden Rechnerprogramm kann so die exakte Lösung der Gleichung für die Stoffmenge n gefunden werden. Da in dieser Arbeit die zu untersuchenden Substanzgemische nur Kohlendioxid als gasförmige Komponente enthalten, kann sofort der Massenanteil an Gas in der Probe bestimmt werden.

Der Dampfdruck des als Moderator benutzten Lösungsmittels 2-Ethoxyethanol wurde mit der Antoine-Gleichung

$$\log(p/\text{Torr}) = -\frac{A}{T} + B$$

mit $A = 2300$ und $B = 8.520$ (47) vom Rechnerprogramm bei der jeweiligen Temperatur des Probennahmesystems bestimmt und vom Gesamtdruckanstieg subtrahiert. Eine Unterlassung dieser Korrektur kann bei der Bestimmung des gasförmigen Anteils der Probe in den betreffenden Systemen einen Fehler bis zu 1 % verursachen. Die Dampfdrücke der hochmolekularen Bestandteile der Probe können dagegen vernachlässigt werden, z.B. liegt der Dampfdruck von

* 1 Torr = 133.322 Pa

1-Dodecanol bei 298.15 K unter 0.5 Pa (48) und der von Hexadecan unter 0.2 Pa (49).

3.4.2 Bestimmung des schwerflüchtigen Anteils der Probe

Für die Analyse der schwerflüchtigen Substanzen wurde ein Gas-chromatograph vom Typ Perkin-Elmer Sigma 2 mit angeschlossener Integrations- und Ausgabeeinheit Sigma 10 eingesetzt. Als Träger-gas für das mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgerüstete Gerät wurde Helium benutzt. Der Detektor wurde mit mittlerer Em-pfindlichkeit (Brückenstrom 240 mA) betrieben.

Zur Bestimmung der absoluten Massen in der aufgefangenen Probe wurde dem Substanzgemisch ein innerer Standard zugesetzt. Die Hinzufügung einer Substanz bekannter Masse macht die gaschromato-graphische Analyse unabhängig von der Kenntnis der absoluten Probenvolumina und der Konstanthaltung der Einspritzmenge. Da die Empfindlichkeit des Wärmeleitfähigkeitsdetektors für die jeweils zu analysierenden Substanzen verschieden ist, muß eine Kalibrierung durchgeführt werden.

Dazu wird die Substanz in verschiedenen Verhältnissen mit dem als inneren Standard gewähltem Tetradecan in THF gelöst. Bei gleicher Empfindlichkeit des Detektors für beide Substanzen und chemischer Verwandtschaft der Komponenten müssen die erhal-tenen Peakflächen direkt proportional zur Einwaage sein.

Ist die Proportionalität nicht gegeben, muß die Peakfläche des Standards mit einem zu ermittelnden Faktor multipliziert werden.

Diese Proportionalitätskonstante wird als Responsefaktor bezeichnet. Die Bestimmung erfolgt nach:

$$\frac{F_S}{F_R} \cdot \frac{m_R}{m_S} = R$$

F_S = Peakfläche der Substanz

F_R = Peakfläche des Standards

m_S = Masse der Substanz (eingewogen)

m_R = Masse des Standards (eingewogen)

R = Responsefaktor

Durch Umformen dieser Gleichung kann die absolute Masse einer Substanz in einer Probe bei Kenntnis der übrigen Faktoren bestimmt werden. Die substanzspezifischen Responsefaktoren, die mit einer Genauigkeit von ± 0.02 ermittelt wurden, und die übrigen Analysenbedingungen sind in Tabelle 1 dokumentiert.

	$C_{12}OH+C_{14}$	$C_{16}+C_{14}$	$C_{16}OH+C_{14}$	$C_{14}+Ethylcel.$
Strömungsgeschwindigkeit /ml min ⁻¹	35	35	35	28
Injektortemperatur /K	523	523	523	523
Ofentemperatur /K	463	463	463	433
1. isotherme Phase /min	4	4	4	14.5
Aufheizrate /K min ⁻¹			40	40
Ofenendtemperatur /K			493	523
2. isotherme Phase /min			12	35
Responsefaktor für C_{14}	0.93	0.935	0.92	0.75

Tabelle 1 : Analysenbedingungen für die Gaschromatographie

Die Analyse der Alkane und Alkohole erfolgte mit einer 2m langen, mit UCW-982 gepackten Stahlkapillarsäule. Abbildung 3.8 zeigt ein typisches, mit dieser Säule aufgenommenes Chromatogramm.

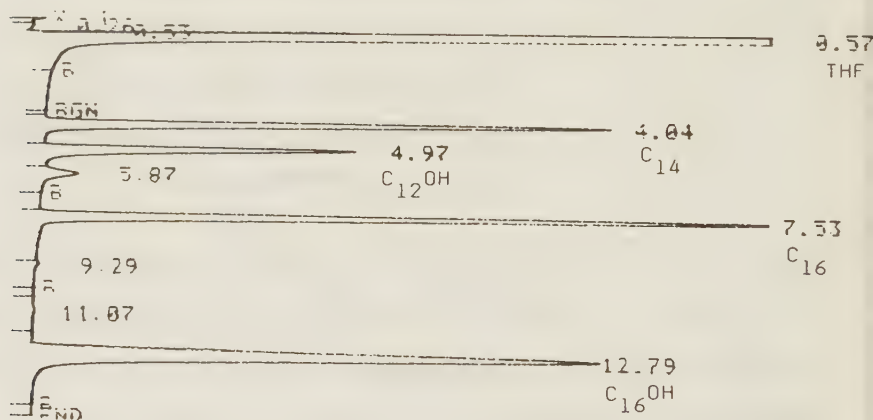


Abb. 3.8 : Chromatogramm einer $C_{14} + C_{16} + C_{12}OH + C_{16}OH$ - Mischung

Für die Analyse des Ethylcellosolves stand eine 2m lange Stahlkapillarsäule gepackt mit Chromosorb 101 zur Verfügung. Chromosorb 101 ist ein stabiles, kugelförmiges Trägermaterial auf Styrolbasis, das vor Gebrauch nicht belegt werden muß. Wie das Chromatogramm in Abbildung 3.9 zeigt, konnte das in sehr großem Überschuß vorliegende THF noch gut abgetrennt werden, jedoch ist, bedingt durch das bereits deutlich auftretende Tailing des Lösungsmittelpeaks, die erzielbare Empfindlichkeit geringer als

bei der Alkan/Alkohol-Säule UCW-982.

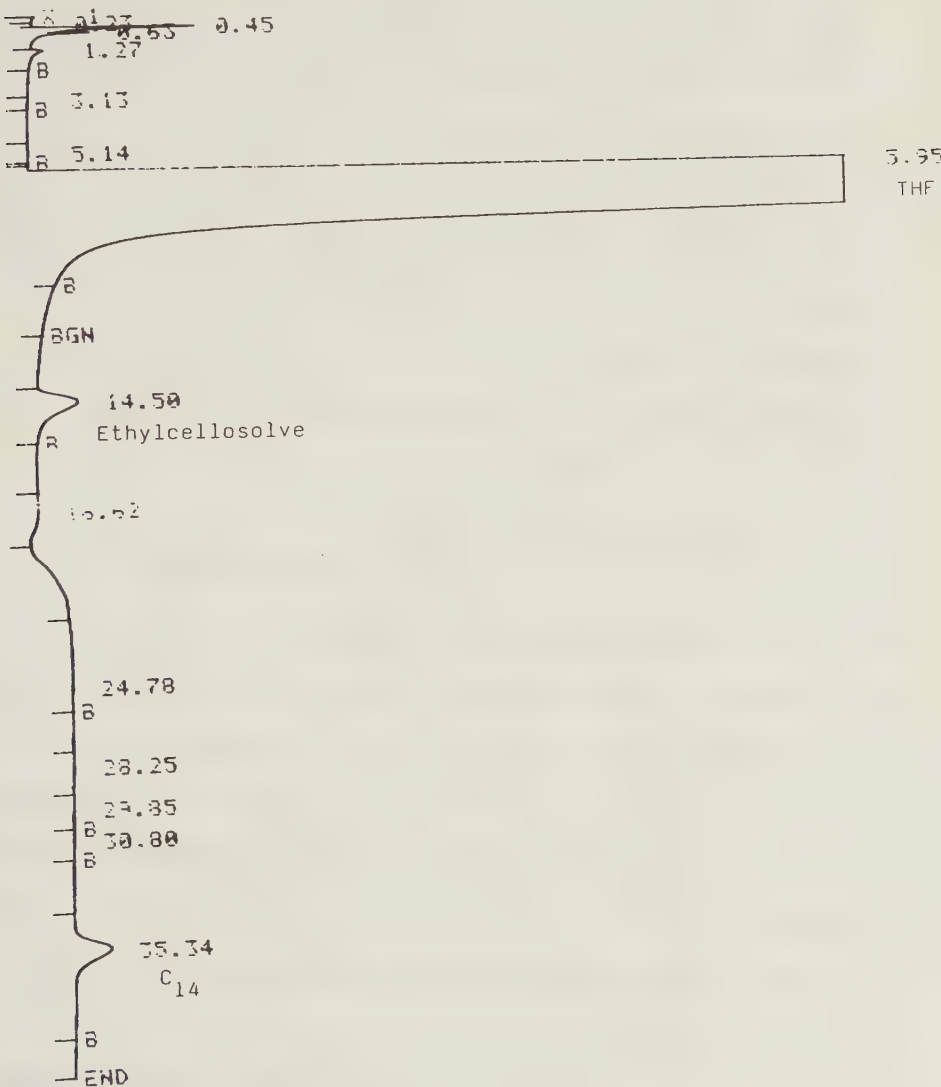


Abb. 3.9 : Chromatogramm einer C₁₄ + Ethylcellosolve - Mischung

3.5 Durchführung der Experimente

Sämtliche Messungen wurden isotherm ausgeführt. Zu Beginn eines Experimentes wird die flüssige Komponente der Mischung mit einer Spritze in den zuvor gereinigten Autoklaven gefüllt. Zur völligen Verdrängung der Luft sind mehrere Spülvorgänge mit dem Meßgas Kohlendioxid notwendig. Dazu wird nach Verschraubung der Hochdruckkapillaren an der Stempelbohrung das Kohlendioxid aus der Druckgasflasche bei offenem Feindosierventil 1 durch den Autoklaven und die Probennahmeapparatur nach außen geleitet. Nach Schließen des Feindosierventils 1 kann nun das Meßgas mit Hilfe der Membrankompressoren bis zum gewünschtem Druck in den Autoklaven komprimiert werden.

3.5.1 Konzentrationseinstellung in binären Mischungen

Die in dieser Arbeit untersuchten binären Systeme besitzen alle eine zu höheren Drücken geschlossene Mischungslücke im isothermen $p(x)$ -Diagramm mit einem oberen kritischen Entmischungspunkt. Für die Vermessung dieser Entmischungskurve wird eine Zusammensetzung angestrebt, die nahe des kritischen Molenbruchs des binären Systems ist. Der Druck wird so gewählt, daß die Einphasigkeit des Systems sichergestellt ist. Nach Abstellen des Rührers und Warten auf die Gleichgewichtseinstellung wird die Zusammensetzung der Mischung durch Probennahme ermittelt.

Ist dies erfolgt, wird der Druck durch Öffnen von Ventil 1 soweit gesenkt, bis die Verdunkelung des Durchlichtes in den Saphirfen-

stern Entmischung anzeigt. Nach Abwarten der Gleichgewichtseinstellung können nun den koexistierenden Phasen Proben entnommen und analysiert werden. Durch schrittweise Druckabsenkung und Probennahme wird so die Mischungslücke bei konstanter Temperatur bestimmt.

Bei Verfehlung der kritischen Zusammensetzung ist eine Korrektur des Molenbruches notwendig. Die Möglichkeiten für eine neue Konzentrationseinstellung werden in Abbildung 3.10 deutlich.

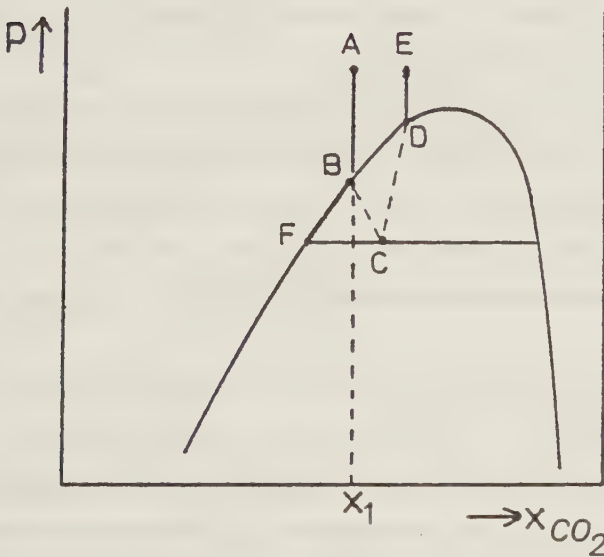


Abb. 3.10 : Konzentrationseinstellung in binären Systemen

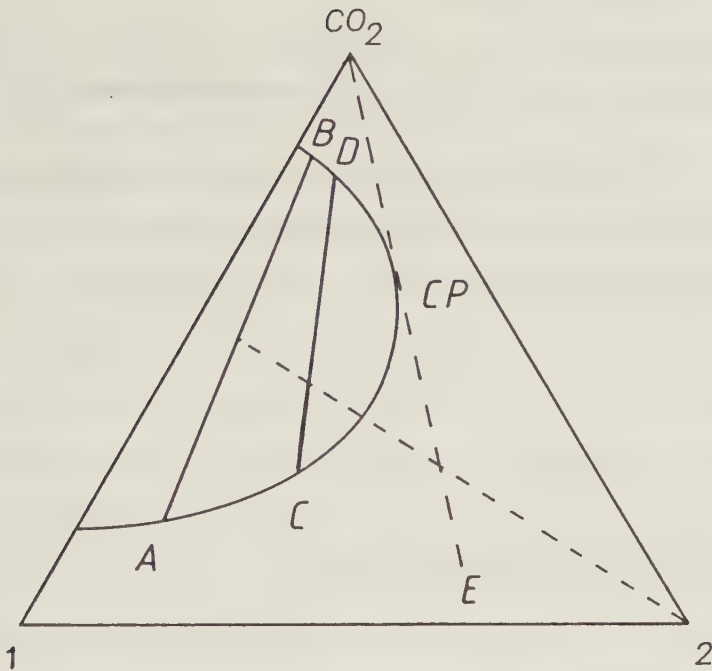
Das Ergebnis der Konzentrationsbestimmung der einphasigen

Mischung stellt Punkt A mit dem dazugehörigen Kohlendioxidmolenbruch x_1 dar. Eine Druckverminderung durch Öffnen des Feindosierventils 2 für die an schwerflüchtiger Substanz reiche untere Phase führt am Punkt B zum Eintritt in die Mischungslücke. Wird der Druck weiter vermindert, ändert sich die Zusammensetzung dieser Phase entlang der Linie BF, der Kohlendioxidmolenbruch durch die Verminderung der Menge an schwerflüchtiger Substanz an der Linie BC. Wird der Druck nun durch Einkomprimieren von CO_2 aus der Druckgasflasche erhöht, ändert sich der CO_2 -Molenbruch entlang der Linie CDE, wobei beim Punkt D erneut der einphasige Bereich erreicht wird. Dieses Verfahren wiederholt sich bis zum Erreichen der kritischen Zusammensetzung.

Ergibt die erste, orientierende Bestimmung der Zusammensetzung im einphasigen Bereich einen CO_2 -Molenbruch, der weit rechts vom Koexistenzkurvenmaximum liegt, muß das gesamte Kohlendioxid abgelassen und, nach Öffnen des Autoklaven, die Menge an schwerflüchtiger Substanz erhöht werden.

3.5.2 Konzentrationseinstellung in ternären Mischungen

Abbildung 3.11 veranschaulicht Konzentrationsänderungen in einem ternären System mit zwei hochmolekularen Komponenten. Die Ausgangszusammensetzungen der bei konstanter Temperatur und konstantem Druck im Gleichgewicht stehenden Phasen seien A und B. Zur Erreichung des kritischen Punktes CP muß der Molenbruch der schwerflüchtigen Komponente 2 erhöht werden. Wenn die Zusammensetzung der schwerflüchtigen Substanzen in beiden Phasen ähnlich ist



b. 3.11 : Konzentrationseinstellung in einem ternären System

(kleiner Trennfaktor), kann eine Veränderung der Zusammensetzung der schwerflüchtigen Komponenten nur durch Ablassen des CO_2 und anschließendes Neueinfüllen von Komponente 2 erreicht werden. Nach dem Einkomprimieren des CO_2 bis zum ursprünglichen Druck hat sich die Zusammensetzung der Phasen geändert. Die Lage der Konnode (Linie CD) ist in Richtung der zur Komponente 2 gehörigen Ecke

des Gibbs-Dreieckes verschoben.

Um vom einphasigen Punkt E in die Nähe des kritischen Punktes CP zu gelangen, muß zuerst ein Teil der schwerflüchtigen Komponenten durch ein Probennahmeventil abgelassen werden. Der dabei auftretende Druckverlust wird durch Einkomprimieren von CO_2 ausgeglichen. Die Änderung der Zusammensetzung erfolgt somit näherungsweise in Richtung der CO_2 -Ecke des Dreieckes unter Konstanzhaltung der Zusammensetzung der schwerflüchtigen Komponenten.

3.6 Fehlerbetrachtung

3.6.1 Autoklav und Probennahmesystem

Durch den Einbau eines geeichten Analog-Manometers konnte die Genauigkeit der Druckbestimmung gegenüber der vorherigen Anordnung auf ± 0.1 MPa verbessert werden. Die Temperaturmessung im Autoklaven war auf ± 0.1 K genau, wobei Temperaturdifferenzen von 0.01 K (bedingt z.B. durch Substanzentnahme aus dem Autoklaven) noch gut erfaßt werden konnten.

Der bei der Analyse einer Probenzusammensetzung auftretende Gesamtfehler kann mit einer einfachen Fehlerrechnung (40) nicht korrekt wiedergegeben werden, da eine starke Abhängigkeit der Fehlergröße von der Substanzentnahmemenge und von dem im folgenden näher erläuterten Zustand des Systems im Autoklaven besteht.

3.6.2 Substanzenentnahme und gaschromatographische Analyse

Die bei einer Probennahme auftretenden Fehler sollen hier am Beispiel des binären Systems CO_2 + Dodecanol bei 393.15 K verdeutlicht werden. Wie aus den in Kapitel 4 veröffentlichten Meßergebnissen ersichtlich, befindet sich der schwerflüchtige Alkohol bei 10 MPa Druck fast ausschließlich in der unteren Phase, in der bei diesem Druck etwa 15 w% CO_2 gelöst sind. Die Konzentration an Dodecanol in der oberen Phase ist sehr gering.

Die gaschromatographische Analyse dieser beiden Proben ergibt für die untere Phase einen großen, gut auswertbaren Dodecanol-Peak, dessen Fläche mit einer Genauigkeit von ± 0.2 % bestimmt werden kann. Die sehr kleine Dodecanol-Konzentration in der oberen Phase erreicht dagegen die Nachweisgrenze des Chromatographen. Durch Unsicherheiten bei der Erkennung des Peakendes durch den elektronischen Integrator können Fehler bis zu 20 % auftreten.

Die Bestimmung der Kohlendioxidmenge ist vom Zustand des Systems weitgehend unabhängig. Der Fehler bei der Mengenbestimmung des Gases, verursacht durch die Meßunsicherheit bei der pVT-Bestimmung im Probennahmesystem, kann mit maximal ± 0.5 % angegeben werden.

Ein wichtiges Maß für die erzielbare Genauigkeit der Lage eines Meßpunktes ist, neben der regelmäßig durchzuführenden Überprüfung auf Reproduzierbarkeit, die Analyse einer einphasigen Mischung. Bei Einphasigkeit des Systems müssen die aus der oberen und unteren Entnahmestelle des Autoklaven aufgefangenen Proben die gleiche

Zusammensetzung ergeben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die in dieser Arbeit bestimmten Massenbrüche eine Genauigkeit von besser als ± 0.02 aufweisen. Der Gesamtfehler im Druck, hervorgerufen durch Meßunsicherheit und Druckverlust bei der Probennahme, beträgt ± 0.15 MPa. Die Abweichungen der Meßtemperatur vom Sollwert können ± 0.3 K betragen.

3.7 Substanzen

Die von den Firmen angegebene Reinheit wurde gaschromatographisch überprüft. Das Kohlendioxid wurde mit einer Oxisorb-Patrone der Firma Messer-Griesheim nachgereinigt. Eine Übersicht über Bezugsquellen und Reinheiten der Substanzen gibt Tabelle 2 .

<u>Substanz</u>	<u>Hersteller</u>	<u>Reinheit</u>
Kohlendioxid	Agefko	99.9 %
1-Dodecanol	Fluka AG	99.5 %
1-Hexadecanol	Fluka AG	>99.0 %
Tetradecan	Fluka AG	>99.0 %
Hexadecan	Riedel-de-Haen	>99.0 %
2-Methoxyethanol	Fluka AG	>99.0 %
2-Ethoxyethanol	Fluka AG	99.5 %
2-Propoxyethanol	Fluka AG	>99.0 %
2-Butoxyethanol	Janssen	>99.0 %
Tetrahydrofuran	Baker	>99.0 %

Tabelle 2 : Substanzen

4. Meßergebnisse und Diskussion

Die Erweiterung der Kenntnisse über das Phasenverhalten von Zwei-, Drei- und Vierkomponentensystemen mit Überkritischem CO_2 und schwerflüchtigen Alkanen und Alkoholen war Ziel dieser Arbeit. Das durchgeführte Meßprogramm umfaßte 8 binäre bzw. pseudo-binäre, 3 ternäre und 2 pseudo-ternäre Systeme, wobei als pseudo-ternäres System ein quarternäres System zu verstehen ist, für das gilt $w_4/w_3 = \text{const.}$ (mit 3 = 1-Dodecanol). Zusätzlich wurden orientierende Messungen mit einer homologen Reihe von Glycolethern in einem ternärem System festgelegter Zusammensetzung durchgeführt. Alle Messungen erfolgten bei konstanter Temperatur.

Tabelle 3 zeigt eine Aufstellung der vermessenen binären,

Tabelle 4 einen Überblick über die ternären Systeme.

System	p-Bereich/MPa	T/K	p_c /MPa
$\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH}$	10-28	393.15	27.5
$\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH}$	10-30	333.15	29.8
$\text{CO}_2 + \text{Ethylcellosolve}$	14.1-19	393.15	17.4
$\text{CO}_2 + (\text{C}_{12}\text{OH} + 15\text{w\% Ethylcellosolve})$	10-26	393.15	25.2
$\text{CO}_2 + (\text{C}_{12}\text{OH} + 30\text{w\% Ethylcellosolve})$	10-24	393.15	23.7
$\text{CO}_2 + \text{C}_{16}$	10-19	333.15	18.2
$\text{CO}_2 + \text{C}_{16}$	10-26	393.15	25.6
$\text{CO}_2 + \text{C}_{16}\text{OH}$	10-33	393.15	32.6

Tabelle 3 : Untersuchte binäre Systeme

System	p-Bereich/MPa	T/K
$\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}\text{OH}$	10-32	393.15
$\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$	10-27	393.15
$\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$	10-24.3	333.15
$\text{CO}_2 + (\text{C}_{12}\text{OH} + 15\text{w\% Ethylcellosolve})$ + C_{16}	10-24.3	393.15
$\text{CO}_2 + (\text{C}_{12}\text{OH} + 30\text{w\% Ethylcellosolve})$ + C_{16}	10-23	393.15

Tabelle 4 : Untersuchte ternäre Systeme

4.1 Die binären Systeme

Die Abbildungen 4.1 und 4.2 geben einen Überblick über das Phasenverhalten binärer Mischungen von Kohlendioxid mit Alkoholen und Alkanen sehr verschiedener Kettenlänge:

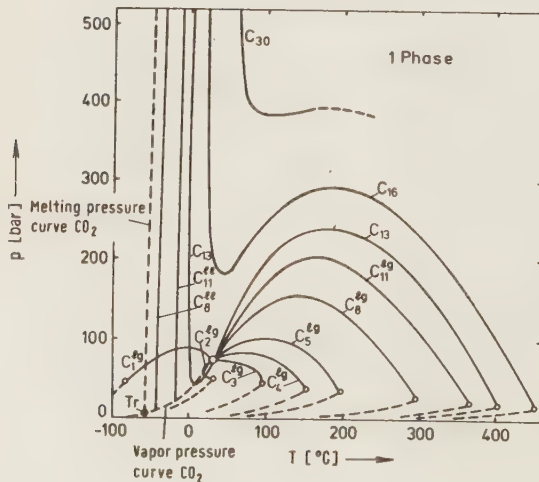


Abb. 4.1 : Kritische $p(T)$ -Kurven für binäre n-Alkan/ CO_2 -Systeme (aus (2)).

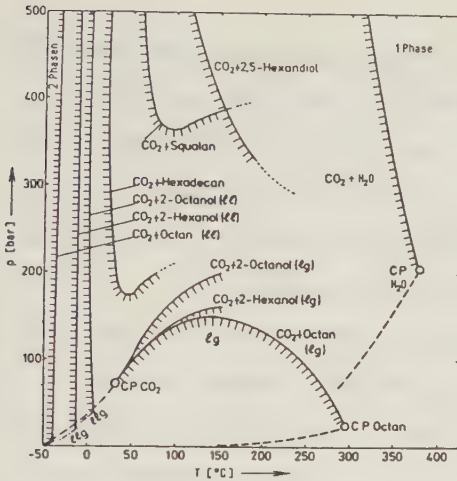


Abb. 4.2 : $p(T)$ -Diagramme
binärer Mischungen von CO_2
mit Alkanen, Alkoholen und
Wasser (aus (2) entnommen).

In Abbildung 4.1 wird deutlich, daß mit zunehmender Alkankettenlänge die kritischen Kurven sehr unterschiedlich verlaufen können. Dadurch treten bei diesen Systemen eine Vielzahl verschiedener Phasengleichgewichtstypen, vpm Typ I mit kontinuierlicher kritischer lg -Kurve ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$) über Typ II ($\text{CO}_2 + \text{Octan}$) mit kontinuierlicher kritischer lg -Kurve und zusätzlicher Entmischung bis zum Typ III ($\text{CO}_2 + \text{Hexadecan}$, "Gas-Gas-Gleichgewicht 2. Art") auf.

Beim Vergleich mit Abbildung 4.2 zeigt sich die schlechtere Mischbarkeit der Alkohole gegenüber den Alkanen durch größere Flüssig-Flüssig-Entmischungsgebiete bei gleicher Kettenlänge.

4.1.1 Das System $\text{CO}_2 + \text{Hexadecan}$

Die beim Umbau der Phasengleichgewichtsapparatur neu durchgeführten Apparat-Kalibrierungen wurden durch die Vermessung

eines binären Systems mit bereits bekanntem Phasengleichgewichtsverhalten auf ihre Genauigkeit überprüft. Als Referenzsystem diente das von King et al. (108) kürzlich erneut bestimmte Hochdruckphasengleichgewicht von CO_2 + Hexadecan bei 333.15 K. Die Meßergebnisse dieser Autoren werden zusätzlich durch eine ältere Arbeit von Alwani und Schneider (53,54) gestützt.

Abbildung 4.3 gibt eine $p(x)$ - bzw. $p(w)$ -Projektion des binären Systems CO_2 + Hexadecan bei 333.15 K wieder. Während bei den binären Mischungen sowohl Molen- als auch Massenbrüche als Konzentrationsmaß gewählt wurden, ist bei den ternären Systemen aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit der Diagramme die Zusammensetzung nur als Massenbruch angegeben.

Im vermessenen Druckbereich zeigt das System CO_2 + Hexadecan eine Flüssig-Gas-Entmischung mit einem oberen kritischen Entmischungspunkt bei (18.2 ± 0.15) MPa. King et al. (108) geben den Wert (18.29 ± 0.01) MPa an, aus interpolierten Daten von Alwani (54) erhält man (18.3 ± 0.3) MPa als kritischen Druck der binären Mischung bei 333.15 K. Neben der sehr guten Übereinstimmung der kritischen Daten kann der Erfolg der Modifizierung und Neukalibrierung der Phasengleichgewichtsapparatur an der weitgehenden Deckungsgleichheit der Entmischungskurve von King et al. (108) mit der eigenen Messung abgelesen werden.

Die als weitere Vergleichsmöglichkeit herangezogene Arbeit von Charoensombut - Amon et al (50) soll hier trotz der großen Differenz im Meßergebnis ($p_c = 21.863$ MPa bei 333.15 K) nicht unerwähnt bleiben, da die neukonstruierte Apparatur dieser Autoren

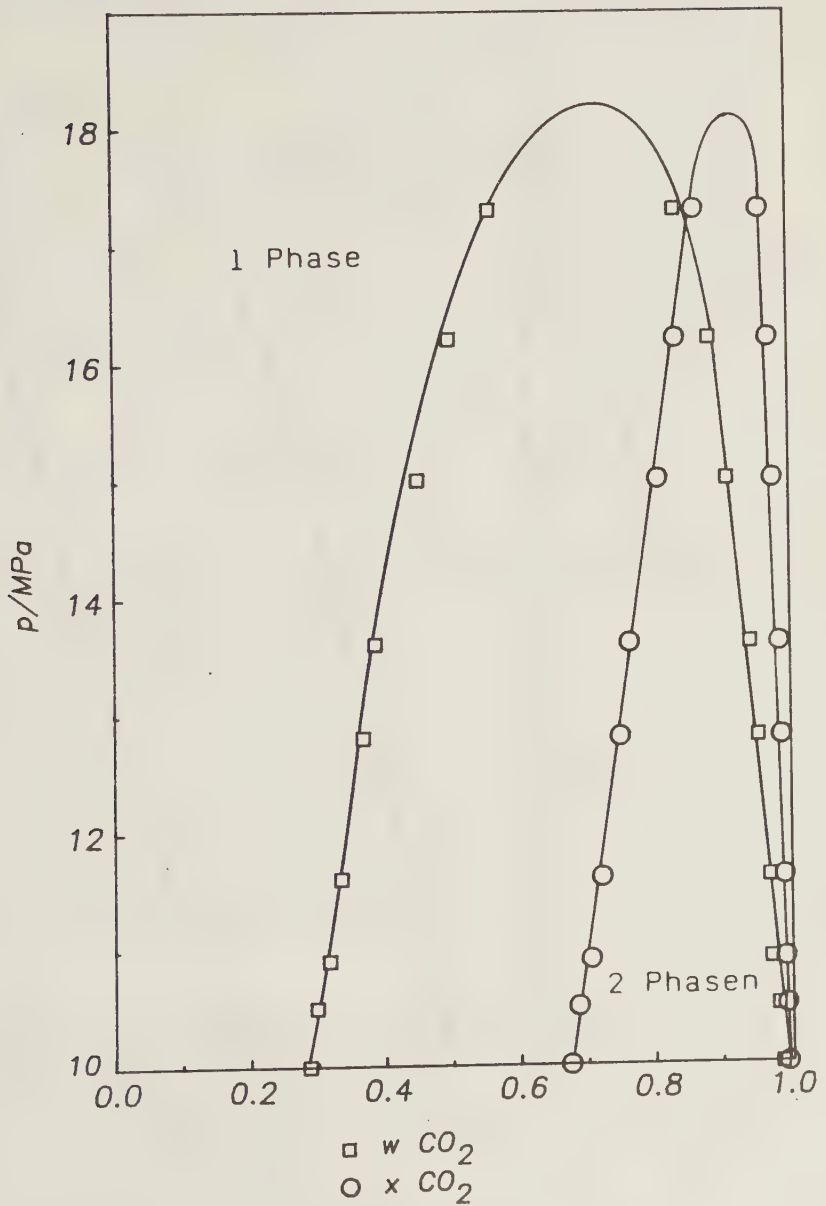


Abb. 4.3 : $p(x)$ - und $p(w)$ -Diagramm des Systems CO_2 + Hexadecan

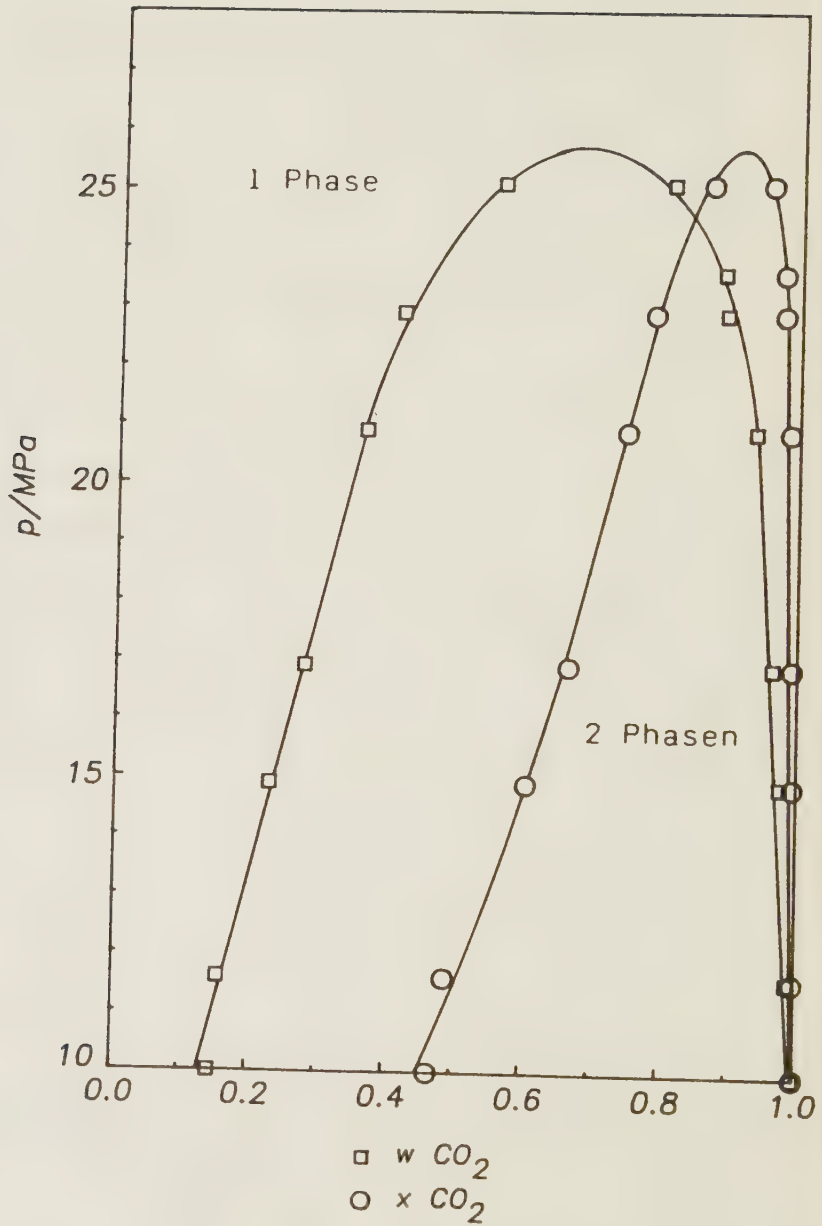


Abb. 4.4 : $p(x)$ - und $p(w)$ -Diagramm des Systems $\text{CO}_2 + \text{Hexadecan}$ bei 393.15 K

die ungewöhnliche Möglichkeit bietet, sowohl Phasengleichgewichte als auch Dichten und Viskositäten von Gasen und Flüssigkeiten mit einer einzigen Meßanordnung zu bestimmen.

Abbildung 4.4 gibt ein $p(x)$ - und $p(w)$ -Diagramm des gleichen Systems bei einer Temperatur von 393.15 K wieder. Der auf 25.6 MPa angestiegene kritische Druck weist auf eine merklich schlechtere Löslichkeit des Alkans mit Kohlendioxid bei dieser Temperatur hin, die kritische Zusammensetzung bleibt mit einem CO_2 -Massenbruch von 0.69 dagegen unverändert.

4.1.2 Das System CO_2 + 1-Dodecanol

Abbildung 4.5 zeigt den $p(x)$ - und $p(w)$ -Schnitt des Phasendiagramms von CO_2 + 1-Dodecanol bei 333.15 K mit einem oberen kritischen Entmischungspunkt von 29.8 MPa bei einer kritischen Zusammensetzung von $w(\text{CO}_2) = 0.65$.

Abbildung 4.6 gibt neben dem Phasengleichgewicht des reinen 1-Dodecanols mit CO_2 bei 393.15 K auch die Entmischungskurven der pseudo-ternären Systeme CO_2 + (C_{12}OH + 15w% Ethylcellosolve) und CO_2 + (C_{12}OH + 30w% Ethylcellosolve) wieder, wobei zur besseren Übersicht hier nur der Massenbruch als Konzentrationsmaß gewählt wurde.

Der mit dem Symbol $\blacksquare$ bezeichneten Flüssig-Gas-Entmischungskurve des Systems CO_2 + 1-Dodecanol in Abbildung 4.6 ist ein kritischer Druck von 27.5 MPa bei einer kritischen Zusammensetzung von $w(\text{CO}_2) = 0.67$ zu entnehmen. Diese Werte wurden von Spee (64) überprüft

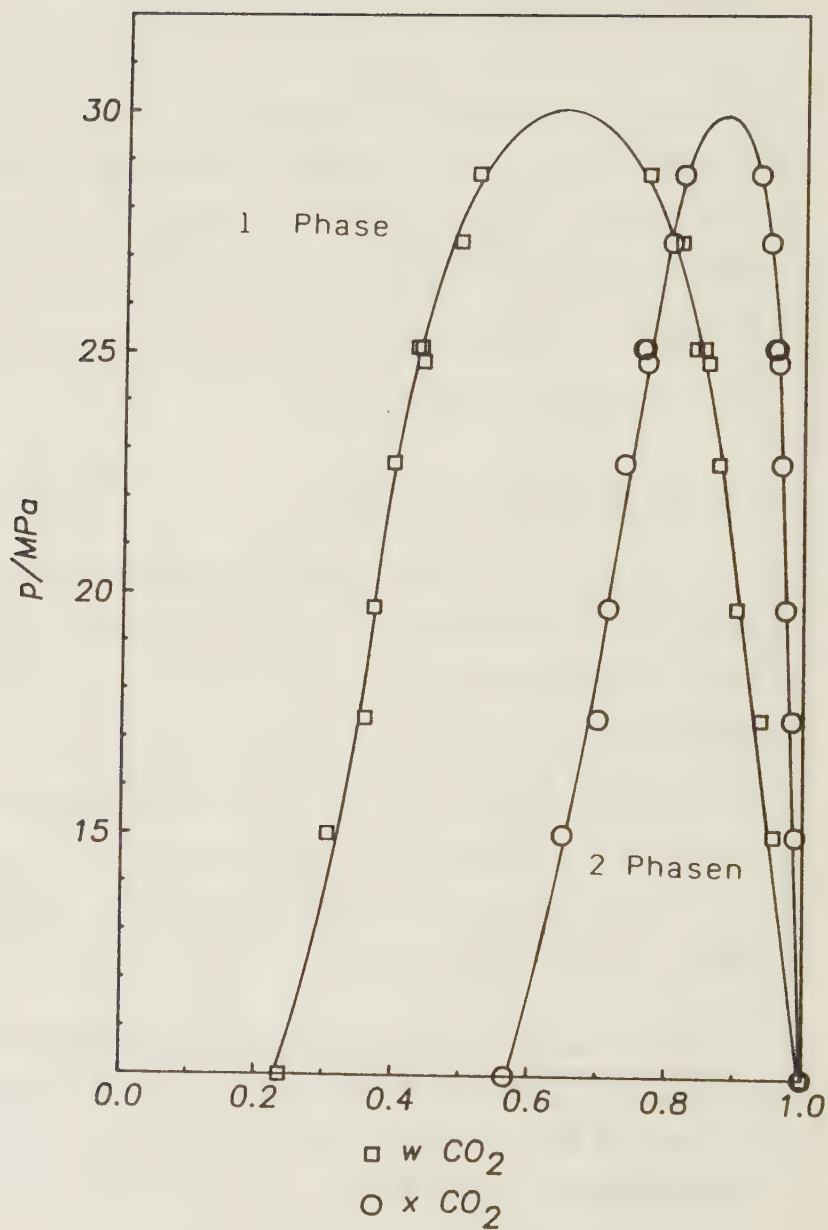


Abb. 4.5 : $p(x)$ - und $p(w)$ -Diagramm des Systems CO_2 + 1-Dodecanol bei 333.15 K

und bestätigt. Daraus ergibt sich für den von Katzenski-Ohling (40,52) mit einer größeren Meßunsicherheit bestimmten kritischen Druck von 26.9 MPa bei 392 K eine Abweichung von 2.2 %. Der Verlauf der kritischen Kurve dagegen ist am linken Ast im unteren Druckbereich mit einem Fehler bis zu 10w% (CO_2) behaftet. Die Übereinstimmung bei der Bestimmung der CO_2 -reichen Phase kann als gut bezeichnet werden.

Wie aus den Abbildungen 4.3 bis 4.6 ersichtlich, steht die Löslichkeit des Fettalkohols 1-Dodecanol in überkritischem Kohlendioxid bei den Meßtemperaturen 333.15 K und 393.15 K in umgekehrten Verhältnis zur Löslichkeit des Hexadecans bei gleicher Temperatur. Dieses Löslichkeitsverhalten ermöglicht aufschlußreiche Studien über den Verlauf der kritischen Kurve bei diesen Temperaturen in einem ternären System, welches aus dem schwerflüchtigen Alkohol/Alkan-Gemisch und fluidem CO_2 besteht.

Durch Zusatz von 15w% bzw. 30w% Ethylcellosolve zum 1-Dodecanol wird die Mischbarkeit des Fettalkohols mit fluidem Kohlendioxid deutlich verbessert. Die zum System CO_2 + (1-Dodecanol + 15w% Ethylcellosolve) gehörende, mit Δ markierte pseudo-binäre Entmischungskurve in Abbildung 4.6 weist ein Druckmaximum von 25.2 MPa auf. Oberhalb dieses Druckes ist das Dodecanol-Ethylcellosolve-Gemisch mit Kohlendioxid vollständig mischbar. Wird die Ethylcellosolve-Konzentration im Fettalkohol auf 30w% erhöht, erniedrigt sich der kritische Druck der Mischung auf 23.7 MPa, dabei ist $w_c(\text{CO}_2)$ innerhalb der Fehlergrenze proportional zur Ethylcellosolve-Konzentration:

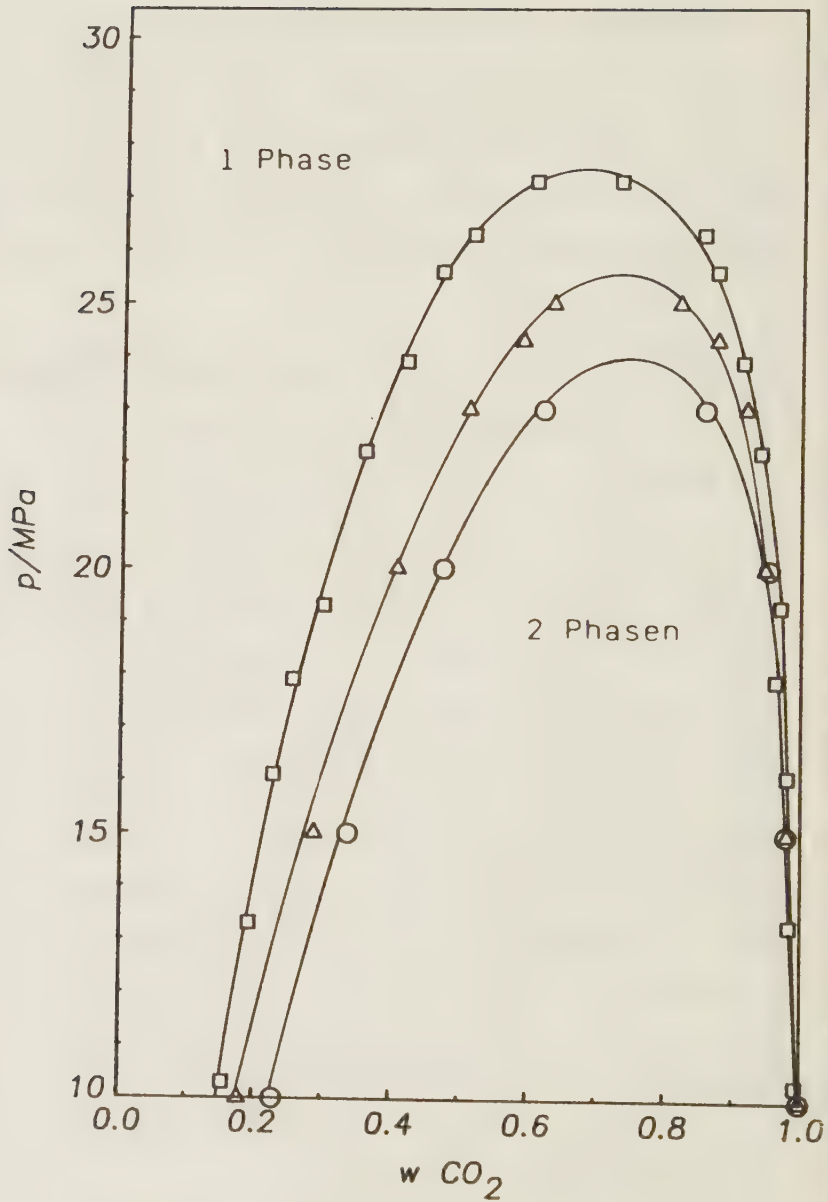


Abb. 4.6 : $p(w)$ -Diagramme der Systeme CO_2 + 1-Dodecanol $\square$,
 CO_2 + (1-Dodecanol + 15w% Ethylcellosolve) $\triangle$,
 CO_2 + (1-Dodecanol + 30w% Ethylcellosolve) $\circ$ bei
393.15 K.

$$\frac{w(\text{Ethylcellosolve})}{w(\text{CO}_2) + w(\text{Ethylcellosolve})} \cdot 100 = w_c(\text{CO}_2)$$

0	0.670
15	0.735
30	0.750

Tabelle 5 : Kritische Zusammensetzungen von CO_2 + 1-Dodecanol + Ethylcellosolve-Mischungen

4.1.3 Das System CO_2 + 1-Hexadecanol

Die Vermessung des Systems CO_2 + 1-Hexadecanol diene in erster Linie als Vorbereitung für die Bestimmung des Phasengleichgewichtes des ternären Systems CO_2 + 1-Dodecanol + 1-Hexadecanol, welches interessante Vergleichsmöglichkeiten zum System CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan durch Austausch des Hexadecanols durch ein Alkan gleicher Kettenlänge ermöglicht.

Den Verlauf der lg-Kurve in einem $p(x)$ - bzw. $p(w)$ -Diagramm bei $T = 393.15 \text{ K}$ zeigt Abbildung 4.7.

Der Verlauf der kritischen Kurve weist große Ähnlichkeit mit dem System CO_2 + 1-Dodecanol auf. Der kritische Punkt erreichte 32.6 MPa bei einem CO_2 -Massenbruch von 0.65.

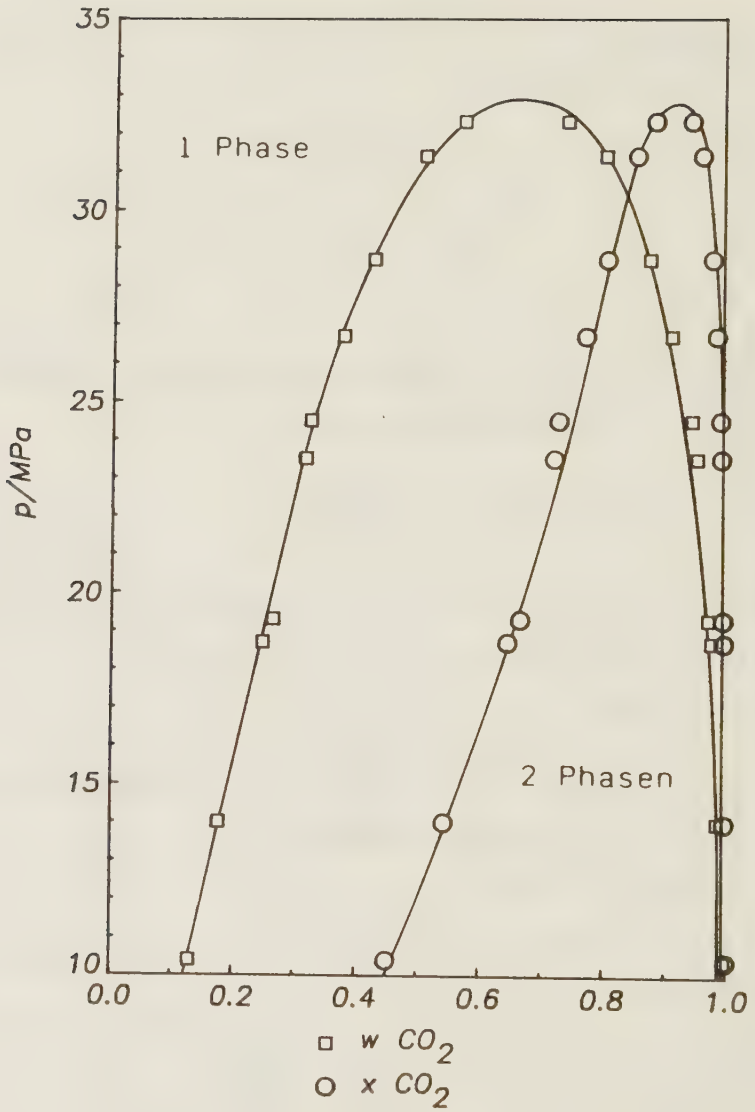


Abb. 4.7 : $p(x)$ - und $p(w)$ -Diagramm des Systems CO_2 + Hexadecanol
bei 393.15 K

4.1.4 Verteilungskoeffizienten der binären Systeme

In den Abbildungen 4.8 und 4.9 ist der K' -Wert, ein Maß für die Verteilung einer Substanz auf zwei Phasen, als Funktion des Druckes dargestellt. $K'_i = w_i^g/w_i^l$.

Abbildung 4.8 zeigt den Einfluß von Temperatur und Ethylcellosolve-Zusatz auf den Verteilungskoeffizienten der CO_2 + 1-Dodecanol-Systeme. Der K' -Wert, der mit steigendem Druck zunimmt und am kritischen Punkt gleich eins wird, steigt bei 333.15 K deutlich schwächer an als bei der um 60 K höheren Meßtemperatur. Die bessere Löslichkeit des mit Ethylcellosolve versetzten 1-Dodecanols zeigt sich im rascheren Anstieg des K' -Wertes gegenüber den reinen CO_2 + 1-Dodecanol-Systemen.

In Abbildung 4.9 spiegelt sich die gegenüber dem 1-Dodecanol gegenläufige Löslichkeit des Hexadecans in CO_2 bei den Meßtemperaturen 333.15 K und 393.15 K wieder. Der K' -Faktor bei der niedrigeren Temperatur steigt schneller an und dokumentiert damit höhere Hexadecan-Löslichkeit in der Gasphase bei niedrigeren Drücken. Hexadecanol zeigt von allen hier untersuchten schwerflüchtigen Stoffen die schlechteste CO_2 -Löslichkeit.

4.1.5 Das System CO_2 + Ethylcellosolve

Die Mischbarkeit von Ethylcellosolve mit Alkanen läßt sich aus den systematischen Untersuchungen von Bijl (56,57) die für n-Alkansysteme mit Methylcellosolve durchgeführt wurden, gut ab-

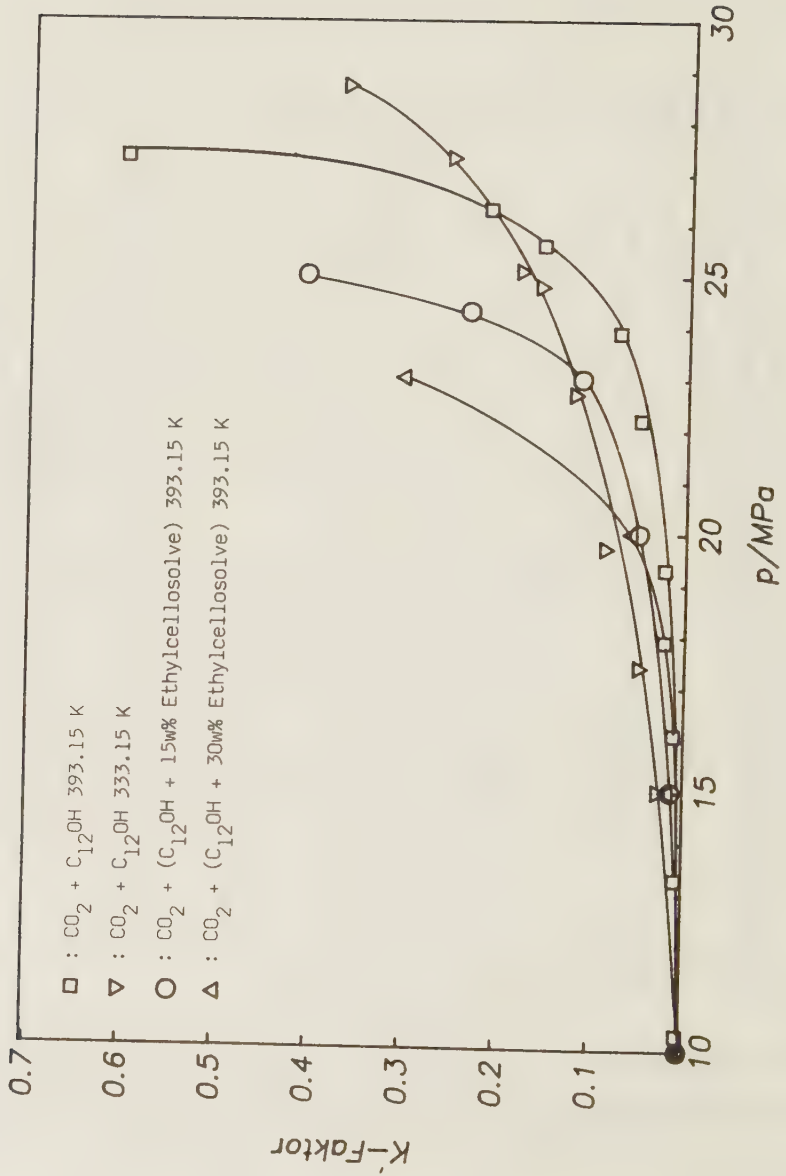


Abb. 4.8 : Verteilungskoeffizienten von CO_2 + 1-Dodecanol-Mischungen

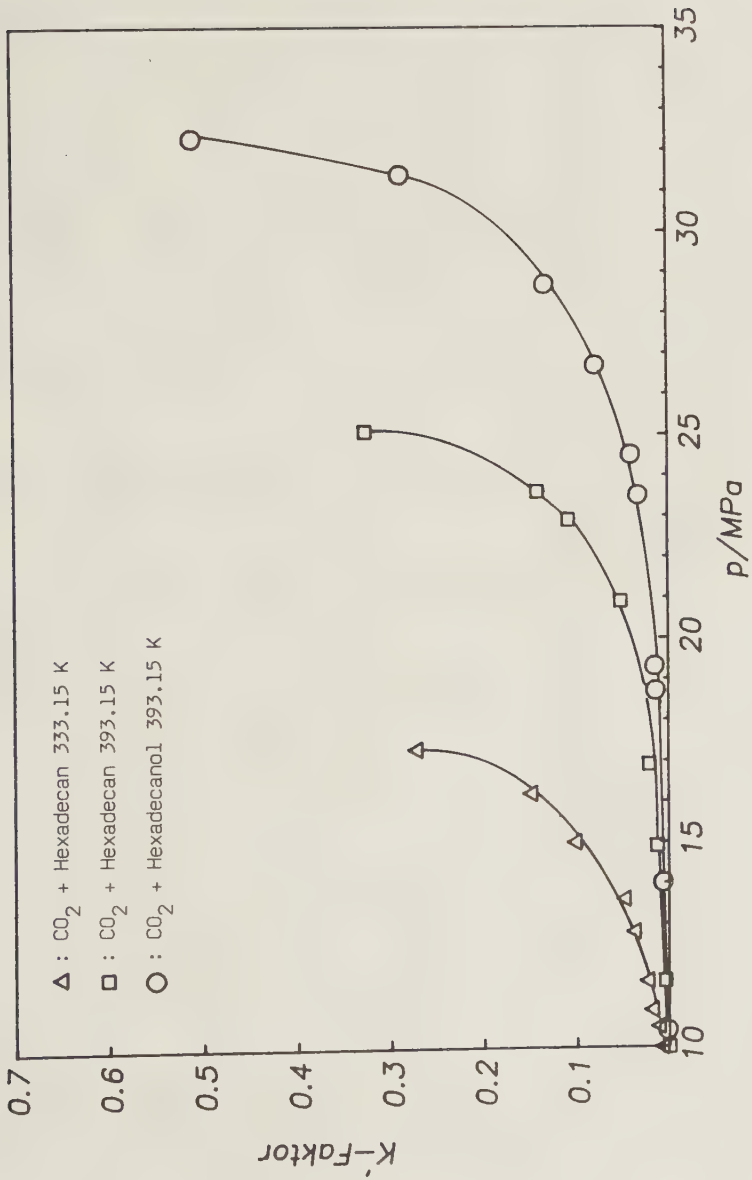


Abb. 4.9 : Verteilungskoeffizienten von CO_2 + Hexadecan- und CO_2 + Hexadecanol-Mischungen

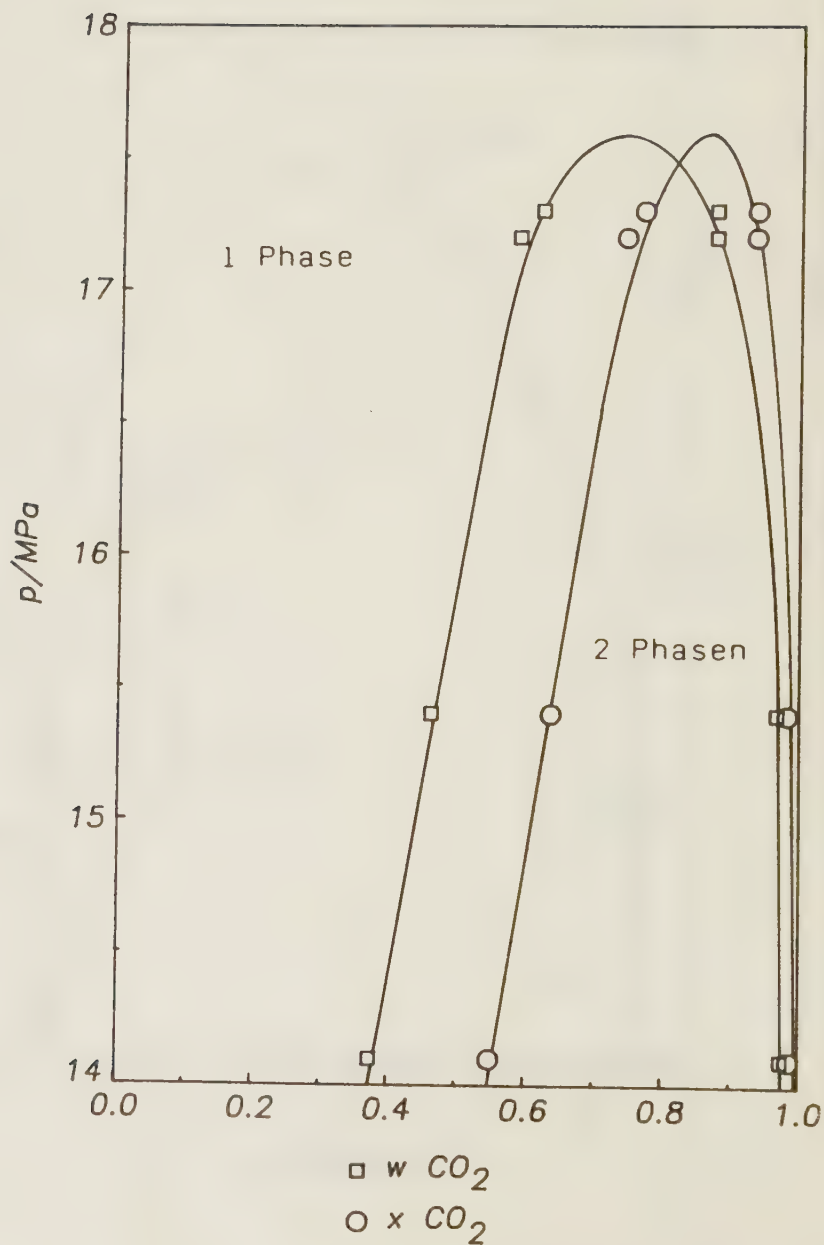


Abb. 4.10 : $p(x)$ - und $p(w)$ -Diagramm des Systems CO_2 + Ethylcellosolve bei 393.15 K

schätzen.

Da über Hochdruckphasengleichgewichte von Ethylcellosolve mit überkritischem Kohlendioxid bis heute nichts bekannt ist, mußten zur Aufklärung des Löslichkeitsverhaltens dieser als Moderator im ternären System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ eingesetzten Substanz einige Punkte der binären Entmischungskurve bei 393.15 K bestimmt werden. Abbildung 4.10 zeigt den Verlauf der Phasengleichgewichtskurve, die einen kritischen Druck von 17.4 MPa und eine kritische Zusammensetzung von $w(\text{CO}_2) = 0.75$ aufweist.

4.2 Die ternären Systeme

Messungen an ternären Systemen, die als schwerflüchtige Komponenten Alkohole und Alkane und als überkritisches Lösungsmittel CO_2 enthalten, wurden bereits von Konrad (38) und Katzenski-Ohling (40) durchgeführt. Während aus den Testmessungen von Konrad am System $\text{CO}_2 + \text{C}_{16}\text{OH} + \text{C}_{13}$ der Verlauf der kritischen Kurve nur abgeschätzt werden kann, wurde von Katzenski-Ohling beim System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{CHF}_3$ ein überraschender Effekt gefunden: Die ternäre kritische Kurve verläuft durch ein Minimum, ein Maximum und ein zweites Minimum, was einer Inselbildung bei $T, P = \text{const}$ entspricht. Die Abbildungen 4.11 und 4.12 zeigen Ergebnisse dieser Autoren aufgetragen in Prismendiagrammen bei $T = 423 \text{ K}$ (38) bzw. $T = 392 \text{ K}$ (40).

Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit wurde in dieser Arbeit die Reihenfolge der Komponenten im Gibbs-Dreieck und im Prismen-

diagramm weitgehend beibehalten, d.h. für reines CO_2 wurde die linke Ecke des Gibbs-Dreieckes gewählt, reines 1-Dodecanol ist an der oberen Ecke zu finden.

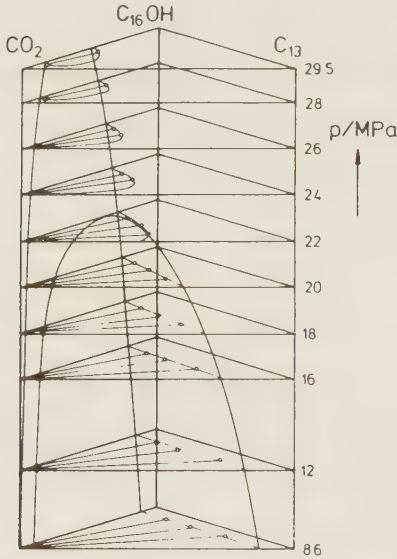


Abb. 4.11 : $p(w)$ -Prismendiagramm
des Systems $\text{CO}_2 + \text{C}_{16}\text{OH} + \text{C}_{13}$
(aus (38))

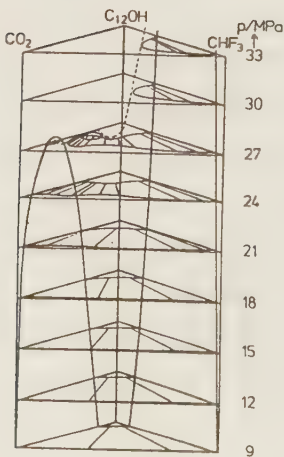


Abb. 4.12 : $p(w)$ - Prismendiagramm
des Systems $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{CHF}_3$
(aus (40))

4.2.1 Das System CO_2 + 1-Dodecanol + 1-Hexadecanol

Einen Überblick über das Phasenverhalten dieses Systems läßt sich wie auch bei den anderen ternären Systemen am besten durch eine Auftragung in Form eines Prismendiagramms bei $T = \text{const}$ gewinnen. Das Prismendiagramm besteht aus einer Reihe von $p(w)$ -Schnitten, die die Lage der Konnoden und die genaue Form der Mischungslücke angeben.

Die Wiedergabe der Mischungslücke beim System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}\text{OH}$ in Abbildung 4.13 macht die großen Unterschiede der binären Entmischungsdrücke der Alkohole mit CO_2 deutlich. Während sich der zweiphasige Bereich des in der Vorderseite des Prismendiagramms aufgetragenen Systems $\text{CO}_2 + \text{C}_{16}\text{OH}$ bis zu einem Druck von 32.6 MPa erstreckt, verschwindet die Mischungslücke des binären Systems $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH}$ bereits bei 27.5 MPa. Die Alkohole selbst sind untereinander in jedem Verhältnis mischbar. Die gestrichelte Linie verbindet die binären kritischen Punkte und stellt somit eine ternäre kritische Kurve dar. Die kritische Kurve beginnt am binären Entmischungspunkt des Systems CO_2 + 1-Dodecanol und steigt monoton bis zum Erreichen des binären Entmischungspunktes des Systems CO_2 + 1-Hexadecanol an.

Informationen über die Form der Mischungslücke und über die Neigung der Konnoden können den Abbildungen 4.14 a bis 4.14 i, die Schnitte des Systems für $p = \text{const.}$ bei $T = \text{const.}$ darstellen, entnommen werden. Die Symbole $\square$ bezeichnen die Meßpunkte, die Symbolgröße gibt die Meßunsicherheit wieder. Während bei der Wiedergabe der Mischungs-

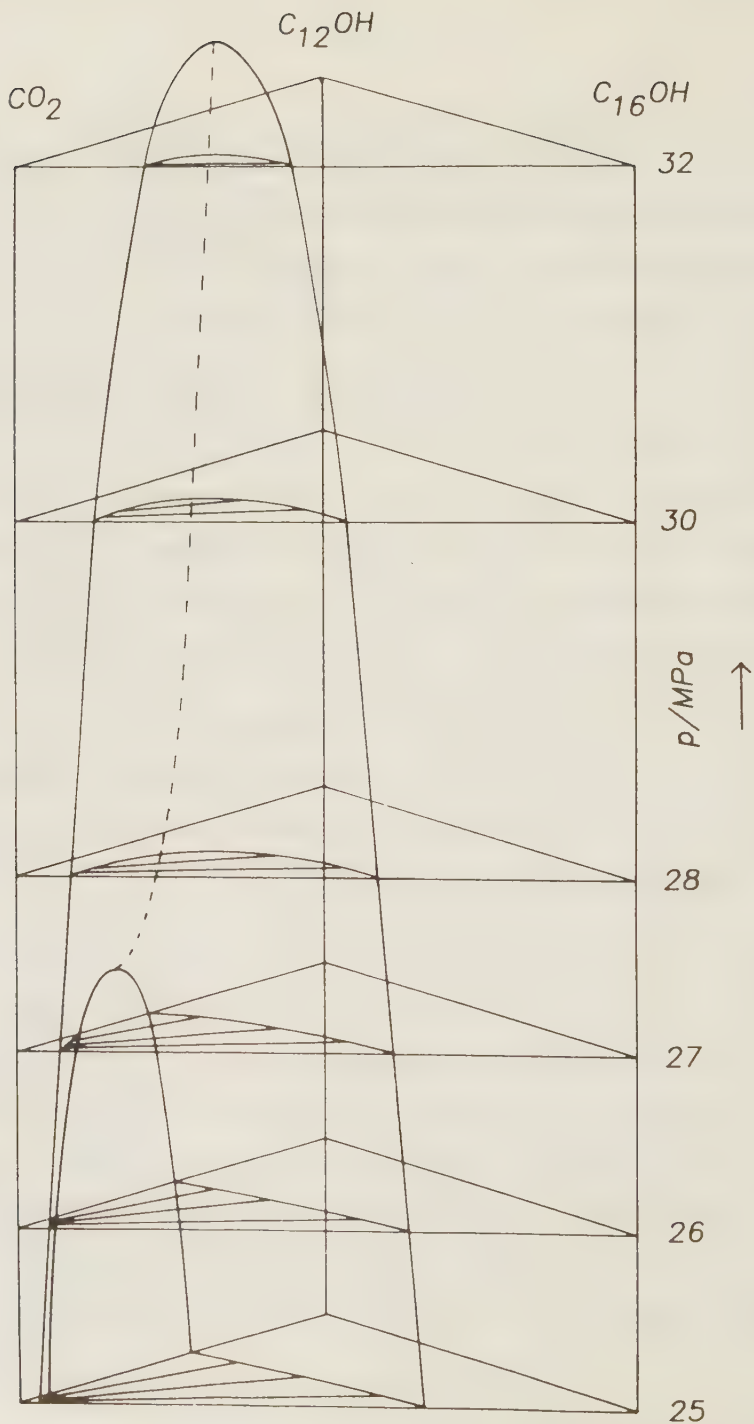


Abb. 4.13 : $p(w)$ -Prismendiagramm des Systems $\text{CO}_2 + 1\text{-Dodecanol} + 1\text{-Hexadecanol}$ bei 393.15 K

Abb. 4.14 a-i : Gibbs'sche Phasendiagramme des Systems CO_2 +
1-Dodecanol + 1-Hexadecanol bei 393.15 K

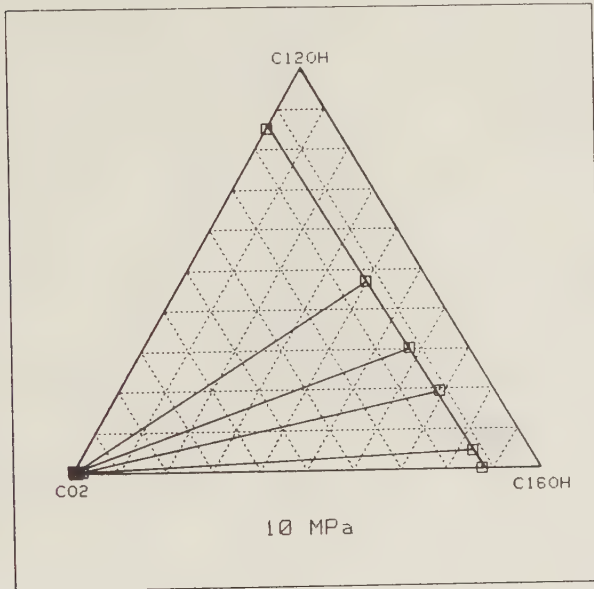


Abb. 4.14 a

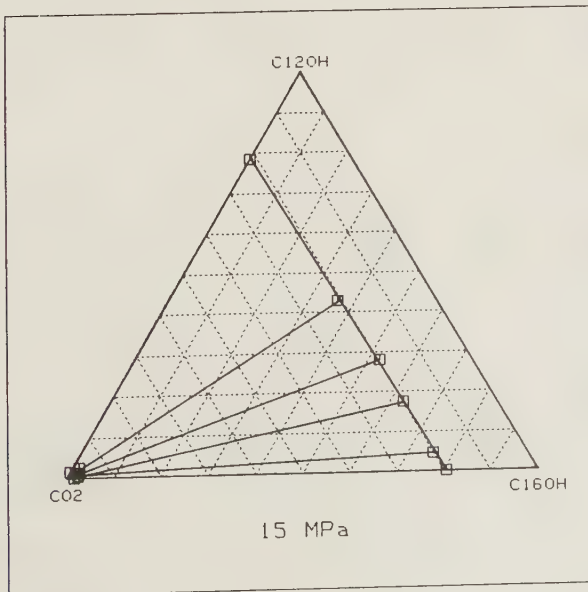


Abb. 4.14 b

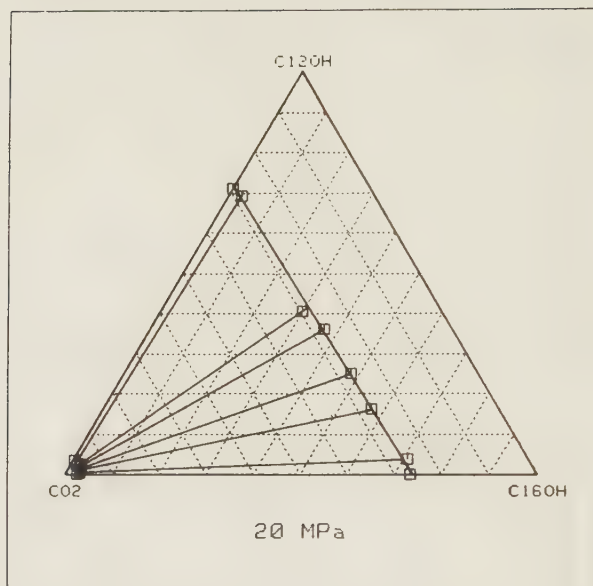


Abb. 4.14 c

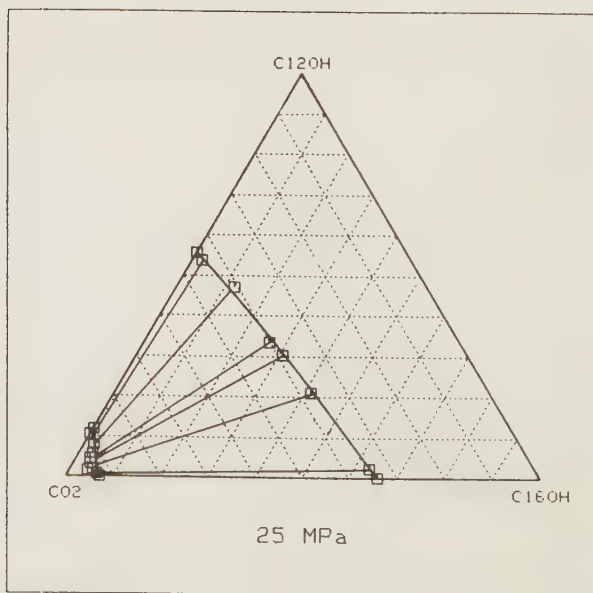


Abb. 4.14 d

lücke zwischen 10 und 20 MPa (Abb. 4.14 a bis 4.14 c) ein linearer Verlauf der Phasengrenze auf der alkoholreichen Seite (= "flüssige" Phase) und eine sehr geringe Konzentration der Fettalkohole in der CO_2 -reichen Ecke des Gibbs-Dreieckes (= "gasförmige" Phase) zu beobachten ist, ändert sich das Bild bei weiterer Druckerhöhung deutlich. Bei den Abbildungen 4.14 d bis 4.14 f, die die Mischungslücke des ternären Systems zwischen 25 und 27 MPa wiedergeben, zeigt sich eine merkliche Ausbuchtung der alkoholreichen Phasengrenzlinien gegenüber einem linearen Verlauf, was einer Abnahme der Mischbarkeit der schwerflüchtigen Komponenten mit CO_2 gleichkommt.

Das Verschwinden der binären Mischungslücke von $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH}$ bei 27.5 MPa führt zu einer Ablösung des ternären Zweiphasengebietes von der $\text{CO}_2/\text{C}_{12}\text{OH}$ -Seite. Der Beginn dieser Ablösung zeigt sich in Abbildung 4.14 g, die kontinuierliche Verkleinerung der Mischungslücke setzt sich mit steigendem Druck fort. Oberhalb von 32.6 MPa befindet sich das gesamte ternäre System im einphasigen Zustand.

Die Konnoden, die die Konzentrationen zweier sich im Gleichgewicht befindlichen Phasen verbinden, laufen bei allen Drücken im Rahmen der Meßgenauigkeit in die zum Kohlendioxid gehörende Ecke des Gibbs-Dreieckes. Dies hat zur Folge, daß sich das Konzentrationsverhältnis der beiden Alkohole in den zwei Phasen bei allen Mischungsverhältnissen nicht oder nur wenig ändert. Die für drei einfache, interpolierte Massenbruchverhältnisse der schwerflüchtigen Substanzen ermittelten Verteilungskoeffizienten beruhen somit auf dem wahren Verhältnis der Konzentrationen der koexi-

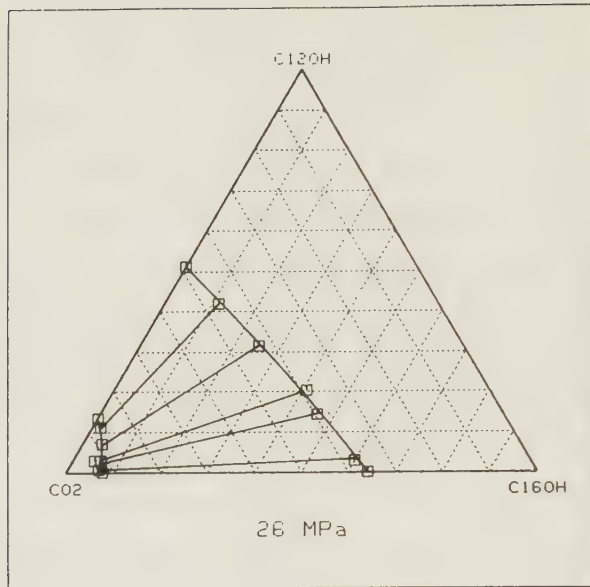


Abb. 4.14 e

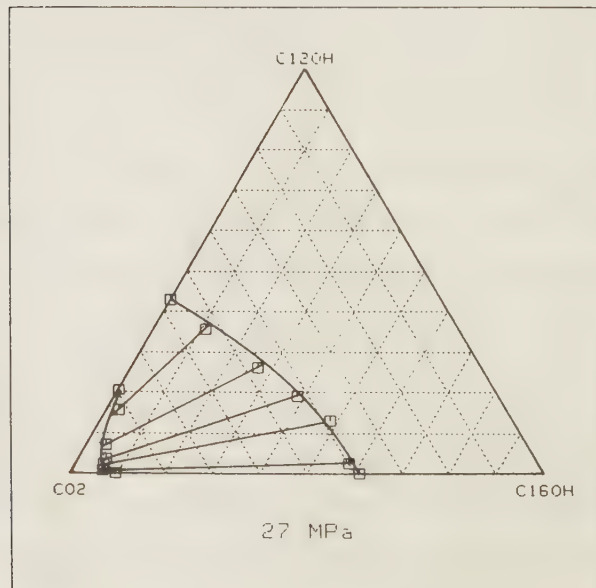


Abb. 4.14 f

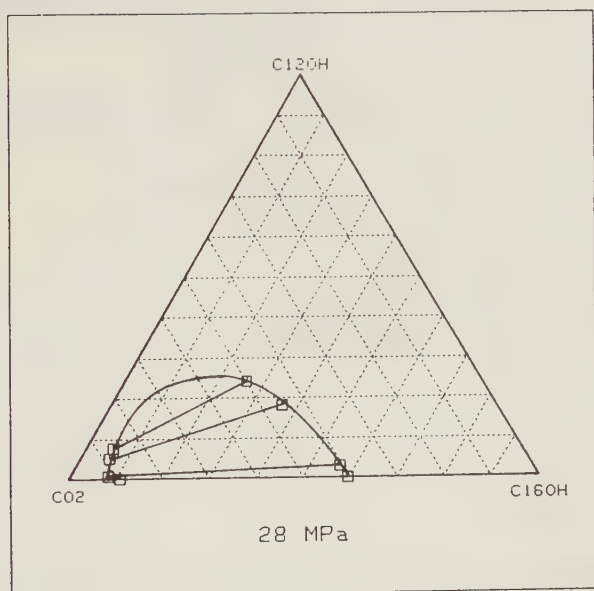


Abb. 4.14 g

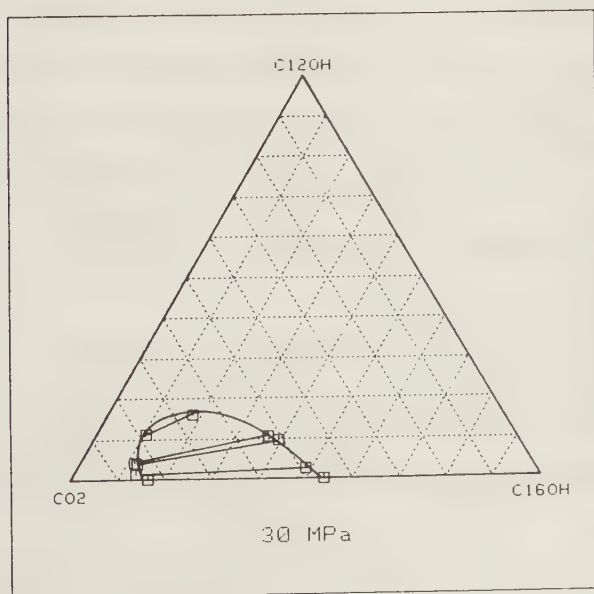


Abb. 4.14 h

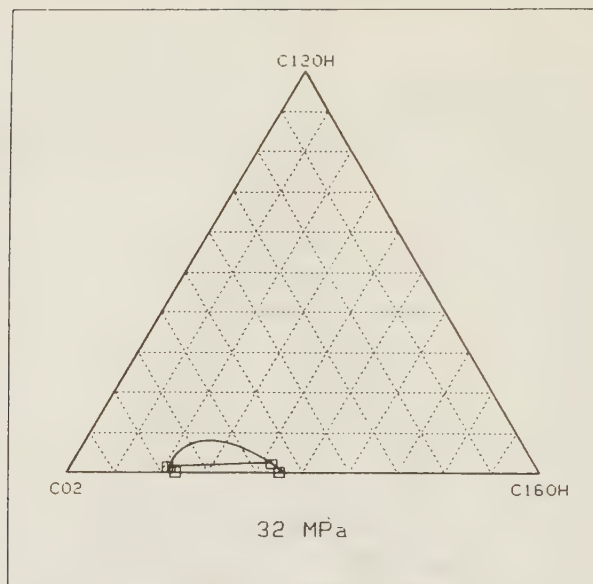


Abb. 4.14 i

stierenden Phasen.

Abbildung 4.15 zeigt eine Auftragung der Verteilungskoeffizienten K' als Funktion des Druckes bei drei verschiedenen Alkohol-Massenbruchverhältnissen. $K'_i = w_i^g / w_i^l$ mit $i = C_{12}OH$.

Mit steigendem Druck und zunehmender Nähe der binären kritischen Punkte erreichen die K' -Faktoren der Alkohol-Mischungen den Wert eins. Die schlechtere Löslichkeit des 1-Hexadecanols in der Gasphase spiegelt sich in den langsamer steigenden K' -Faktoren bei höherer 1-Hexadecanol-Konzentration wieder.

4.2.2 Das System CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan

Das Phasengleichgewicht des Systems $CO_2 + C_{12}OH + C_{16}$ wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Abbildung 4.16 zeigt

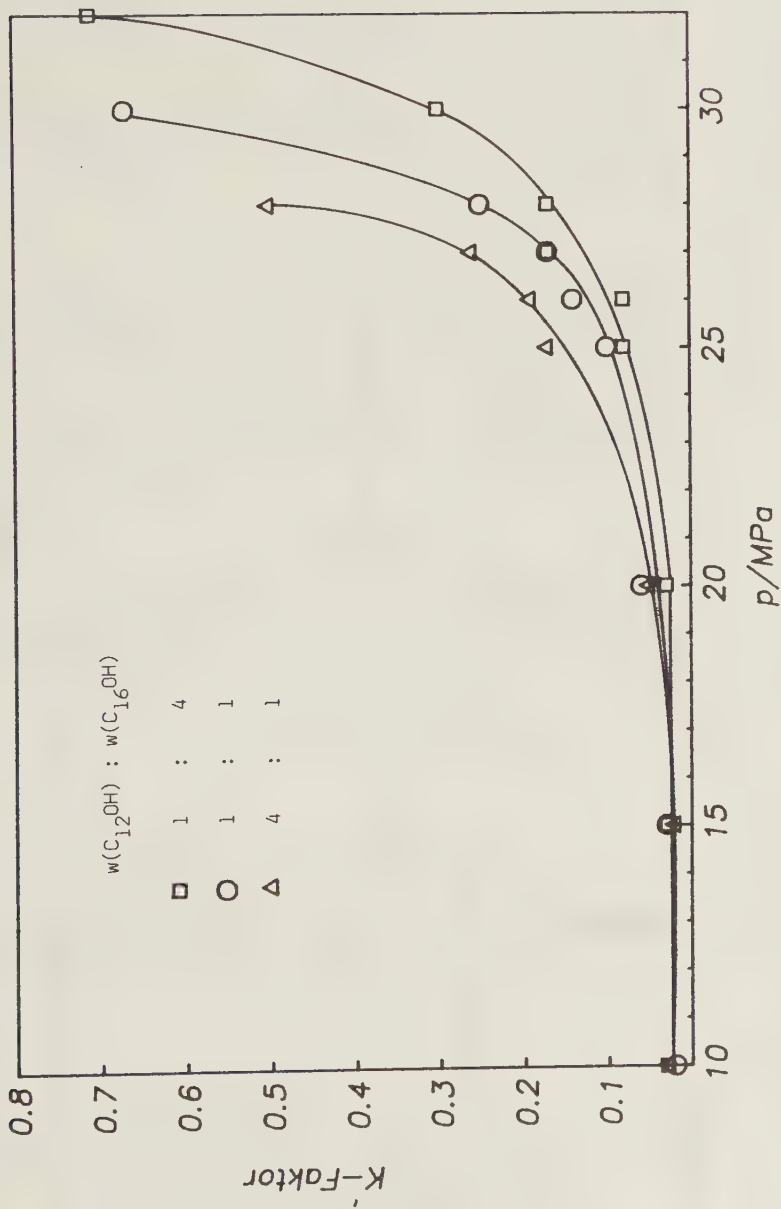


Abb. 4.15 : Verteilungskoeffizienten des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + 1-Hexadecanol bei 393,15 K und verschiedenen $\text{C}_{12}\text{OH} : \text{C}_{16}\text{OH}$ -Verhältnissen

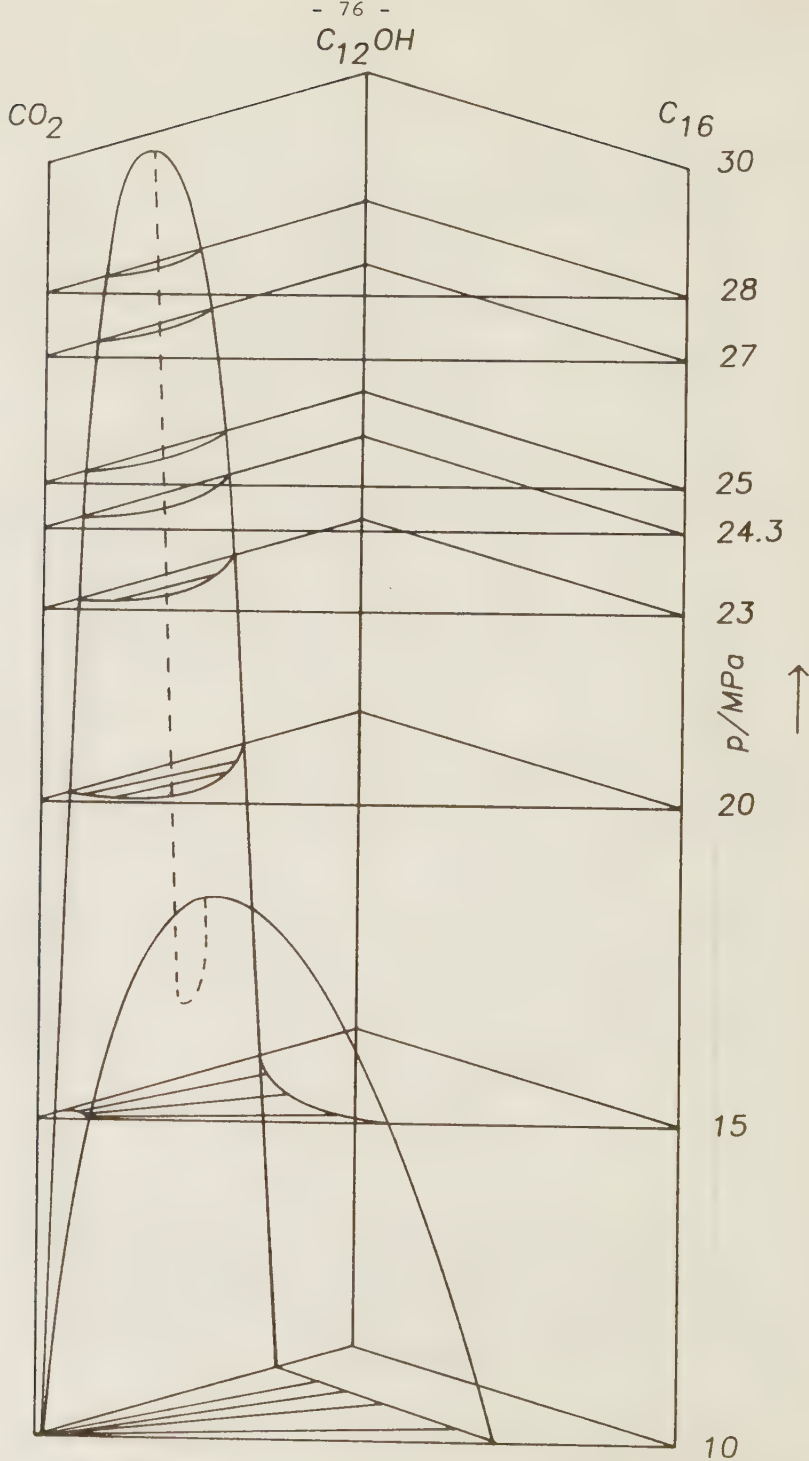


Abb. 4.16 : $p(w)$ -Prismendiagramm des Systems $CO_2 + C_{12}OH + C_{16}$
bei 333.15 K

das $p(w)$ -Prismendiagramm des Systems bei 333.15 K. Sehr auffällig ist der ungewöhnliche Verlauf der ternären kritischen Kurve, die bei einem Konzentrationsverhältnis $C_{12}OH : C_{16}$ von etwa 1 : 20 ein Minimum aufweist. An diesem Minimum ist der kritische Druck der ternären Mischung um (2.2 ± 0.3) MPa gegenüber dem kritischen Druck des binären Systems $CO_2 + C_{16}$ abgesunken. Die Meßunsicherheit resultiert aus dem sattelförmigem Verlauf der ternären Phasengrenzfläche im $p(w)$ -Raum des Prismas. Die Bestimmung der kritischen Kurve erfolgte synthetisch durch Analyse der Konzentration der einphasigen Mischung bei einem Druck nahe des vermuteten Entmischungspunktes und anschließender langsamer Druckabsenkung bis zum Auftreten von zwei Phasen, die durch Verdunkelung des Durchlichtes im Autoklaven leicht erkannt werden konnten. Rückschlüsse auf den sattelförmigen Verlauf lassen sich aus der Tatsache ziehen, daß Entmischungskonzentrationen, die nicht exakt auf der ternären kritischen Kurve und damit auf dem Grat des Sattels liegen, bereits zu deutlich niedrigeren Drücken gehören.

Die Form der Mischungslücke bei $p, T = \text{const}$ und der Verlauf der Konnoden ist den Abbildungen 4.17 a bis 4.17 e zu entnehmen. Während das Entmischungsgebiet bei 10 MPa noch große Ähnlichkeit mit dem Phasengleichgewicht von $CO_2 + C_{12}OH + C_{16}OH$ bei gleichem Druck aufweist, nehmen die Phasengrenzlinien bei 15 MPa in Abbildung 4.17 b einen völlig anderen Verlauf. Wurde bei dem $C_{12}OH + C_{16}OH$ -Gemisch eine Ausbuchtung und damit eine Verschlechterung der Mischbarkeit gegenüber den binären CO_2 -Systemen festgestellt,

Abb. 4.17 a-e : Gibbs'sche Phasendiagramme des Systems CO_2 +
1-Dodecanol + Hexadecan bei 333.15 K

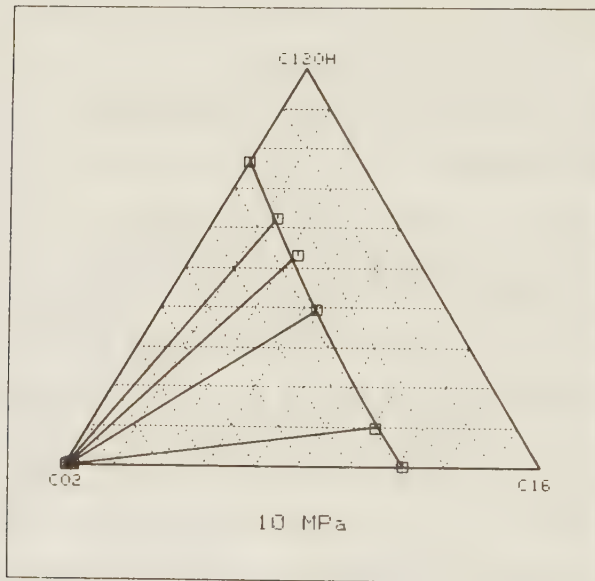


Abb. 4.17 a

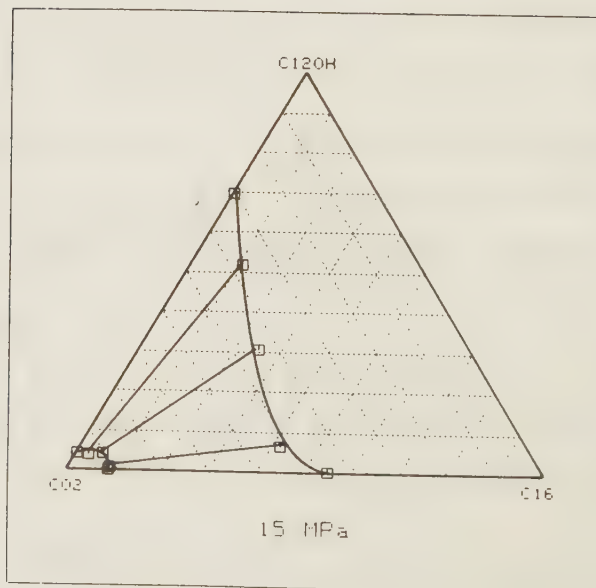


Abb. 4.17 b

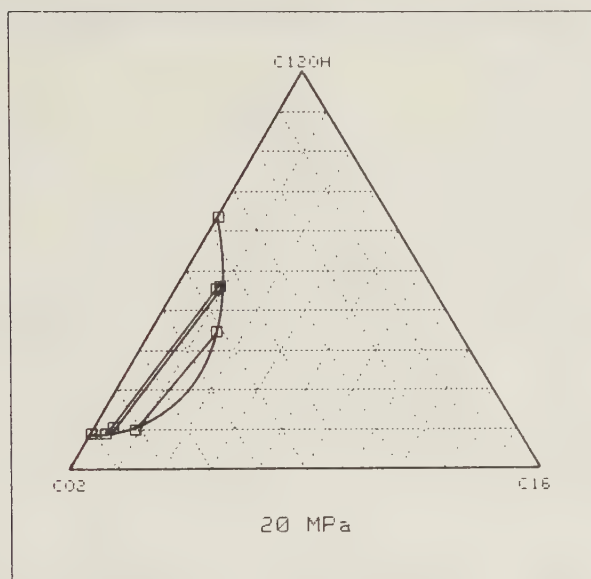


Abb. 4.17 c

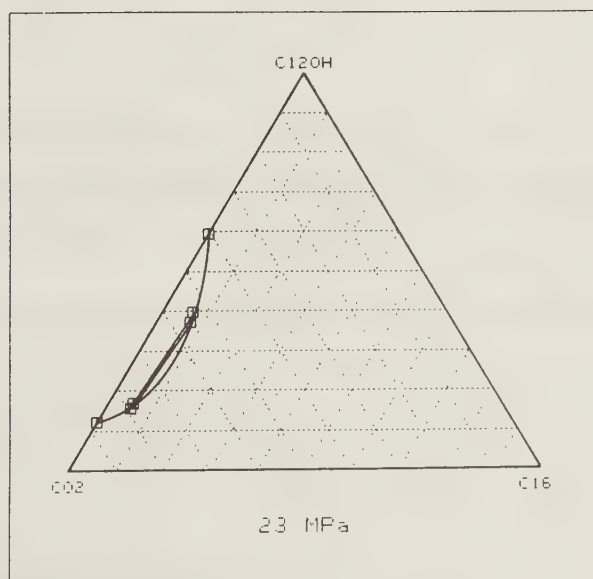


Abb. 4.17 d

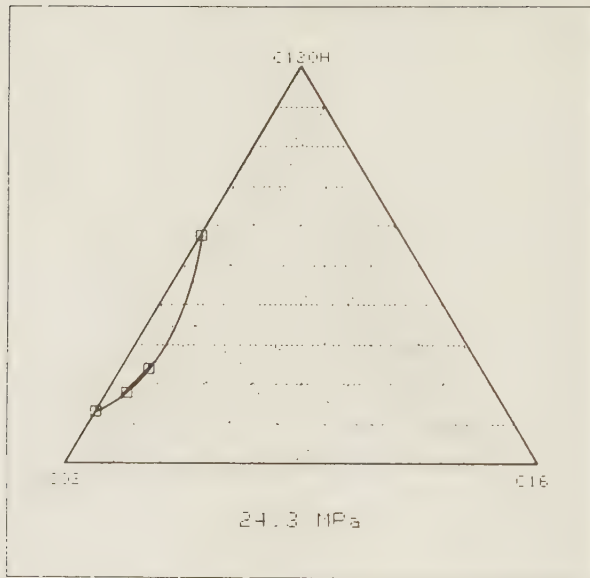


Abb. 4.17 c

findet man bei diesem System eine Einschnürung des Entmischungsgebietes, welches einer verbesserten Mischbarkeit einer $\text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ -Mischung mit fluidem CO_2 gegenüber den binären $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH}$ - und $\text{CO}_2 + \text{C}_{16}$ -Systemen gleichkommt.

Da bei der Temperatur 333.15 K der kritische Druck des Systems $\text{CO}_2 + \text{C}_{16}$ bereits bei 18.2 MPa erreicht wird, ist beim Druck von 20 MPa in Abbildung 4.17 c das vorher bandförmige Entmischungsgebiet auf die Form einer Halbinsel geschrumpft, die mit zunehmendem Druck schnell kleiner wird.

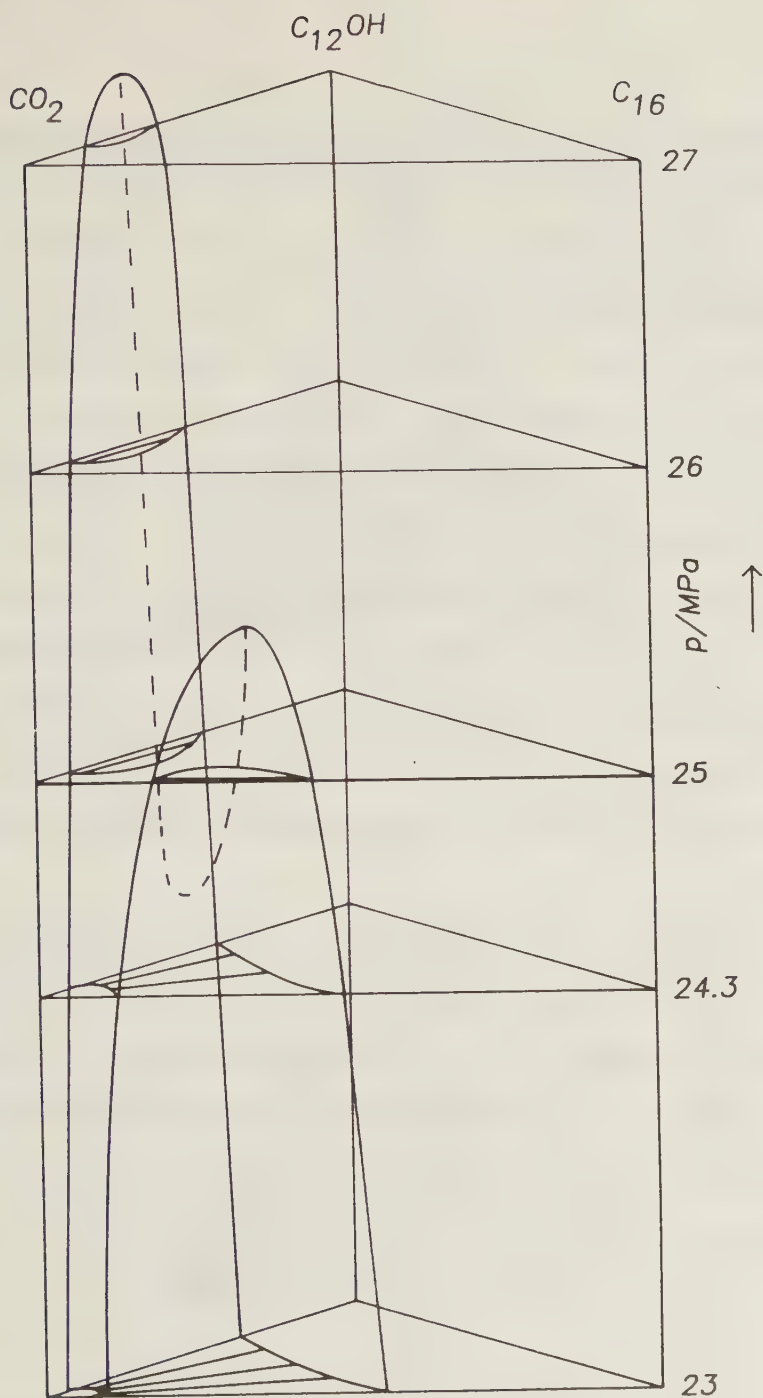


Abb. 4.18 : $p(w)$ -Prismendiagramm des Systems CO_2 + 1-Dodecanol

Abbildung 4.18 zeigt ein schematisches $p(w)$ -Prismendiagramm des Systems $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ bei 393.15 K. Wie auch bei 333.15 K läßt sich bei der Temperatur 393.15 K ein Minimum im Verlauf der ternären kritischen Kurve feststellen. Die kritische Kurve fällt, vom Entmischungspunkt der binären $\text{CO}_2 + \text{C}_{16}$ -Mischung ausgehend, von 25.6 auf (24.6 ± 0.3) MPa ab, um danach wieder bis zum kritischen Druck des binären $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH}$ -Systems anzusteigen. Das bei 393.15 K verminderte Lösungsvermögen überkritischen Kohlendioxids für die hier untersuchten schwerflüchtigen Komponenten zeigt sich anschaulich in den Gibbs-Dreiecken der Abbildungen 4.19 a bis 4.19 h. Das Entmischungsgebiet bei 10 und 15 MPa erweist sich als deutlich größer, die auf eine verbesserte Mischbarkeit des schwerflüchtigen Gemisches gegenüber den binären CO_2 -Mischungen hinweisende Einschnürung ist aber ebenfalls vorhanden. Bei der Abbildung 4.19 f teilt sich das Entmischungsband in zwei Halbinseln auf, die dann mit zunehmendem Druck allmählich kleiner werden.

Beim System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ konnte eine schwache Separierung der schwerflüchtigen Komponenten durch das überkritische Lösungsmittel CO_2 bei bestimmten Drücken festgestellt werden. Die gemessenen Werte des leicht temperaturabhängigen Trennfaktors α waren reproduzierbar. Verteilungskoeffizienten und Trennfaktoren für ausgewählte Massenbrüche sind in den Abbildungen 4.20 bis 4.22 als Funktion des Druckes für die Temperaturen 333.15 K und 393.15 K aufgetragen.

Abb. 4.19 a-h : Gibbs'sche Phasendiagramme des Systems CO_2 +
1-Dodecanol + Hexadecan bei 393.15 K

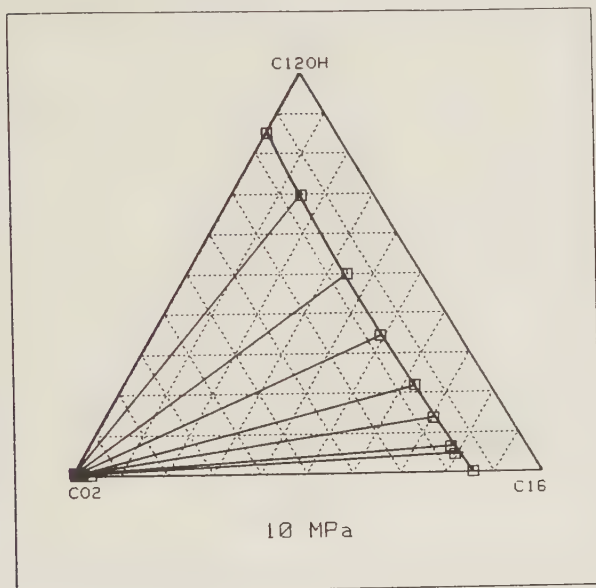


Abb. 4.19 a

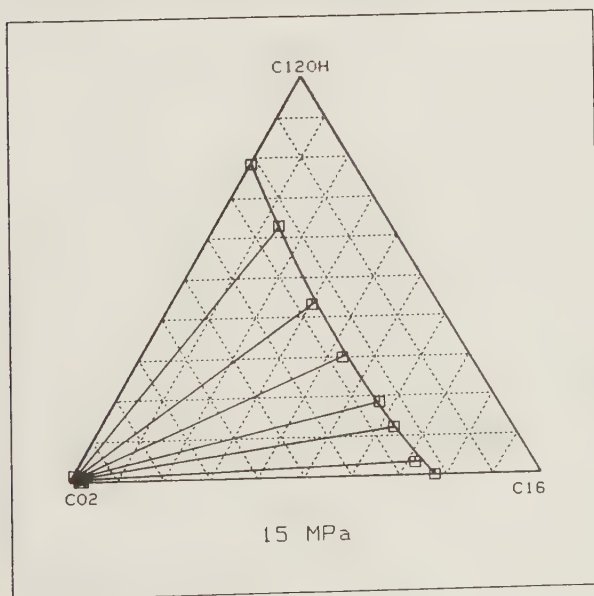


Abb. 4.19 b

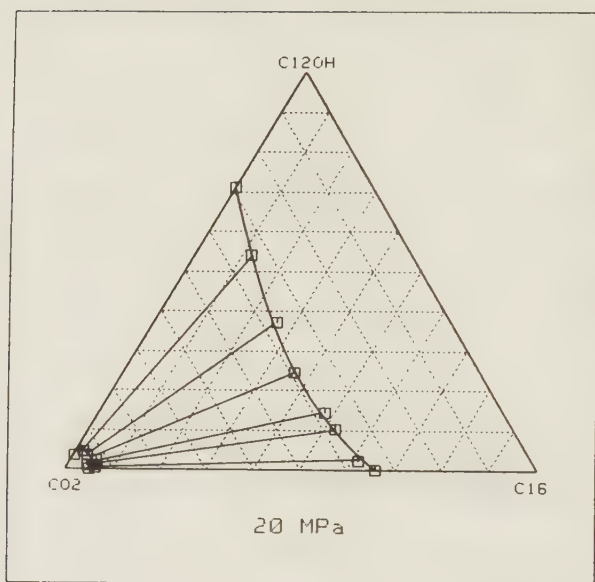


Abb. 4.19 c

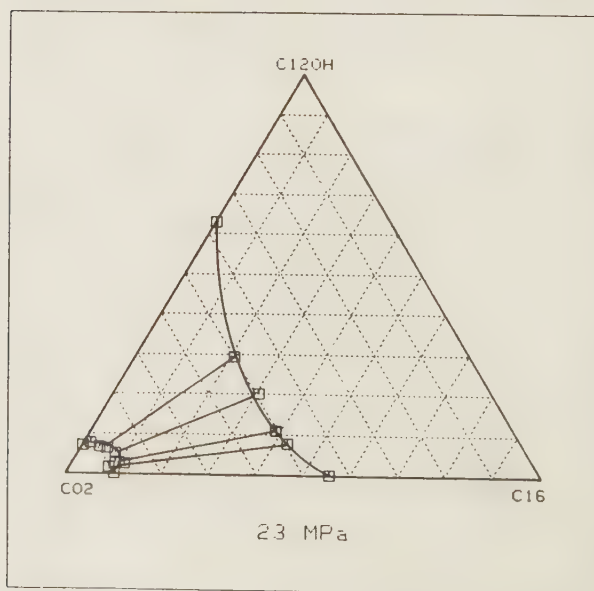


Abb. 4.19 d

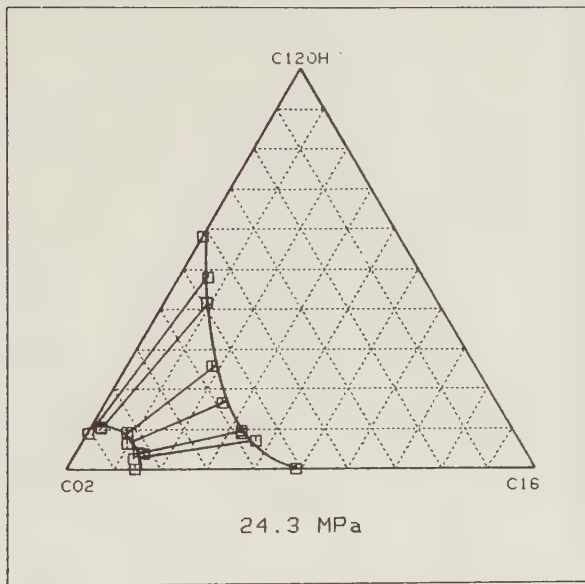


Abb. 4.19 e

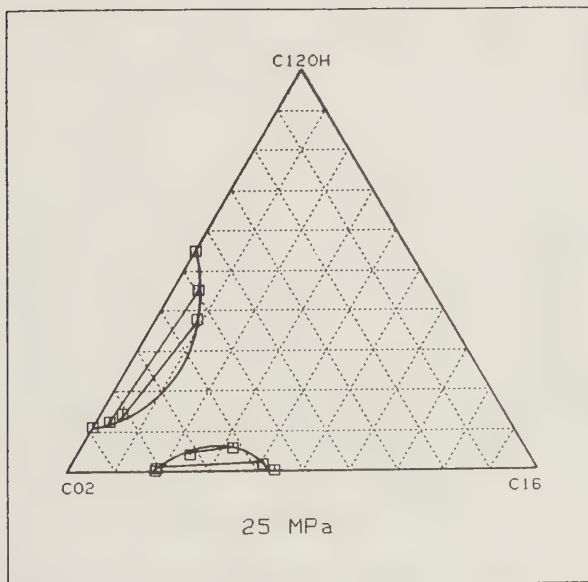


Abb. 4.19 f

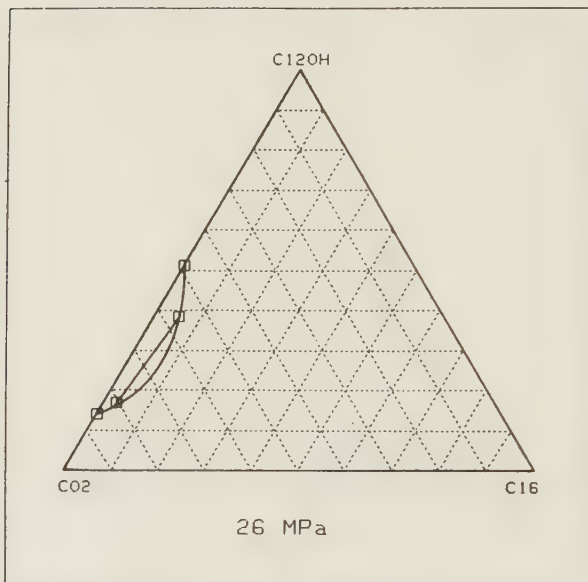


Abb. 4.19 g

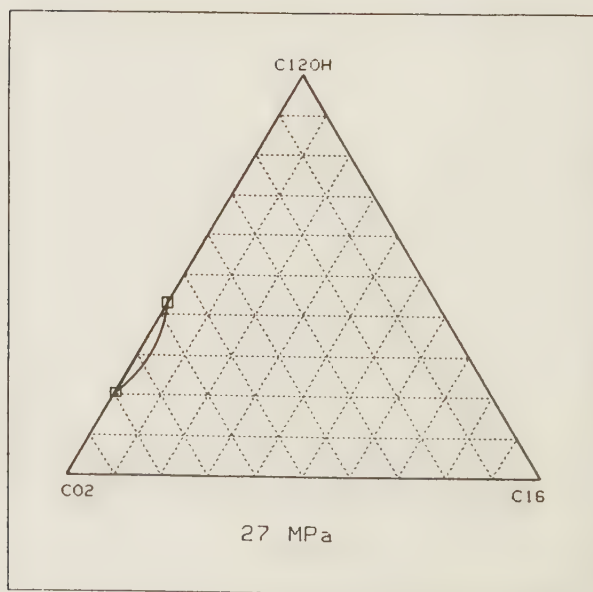


Abb. 4.19 h

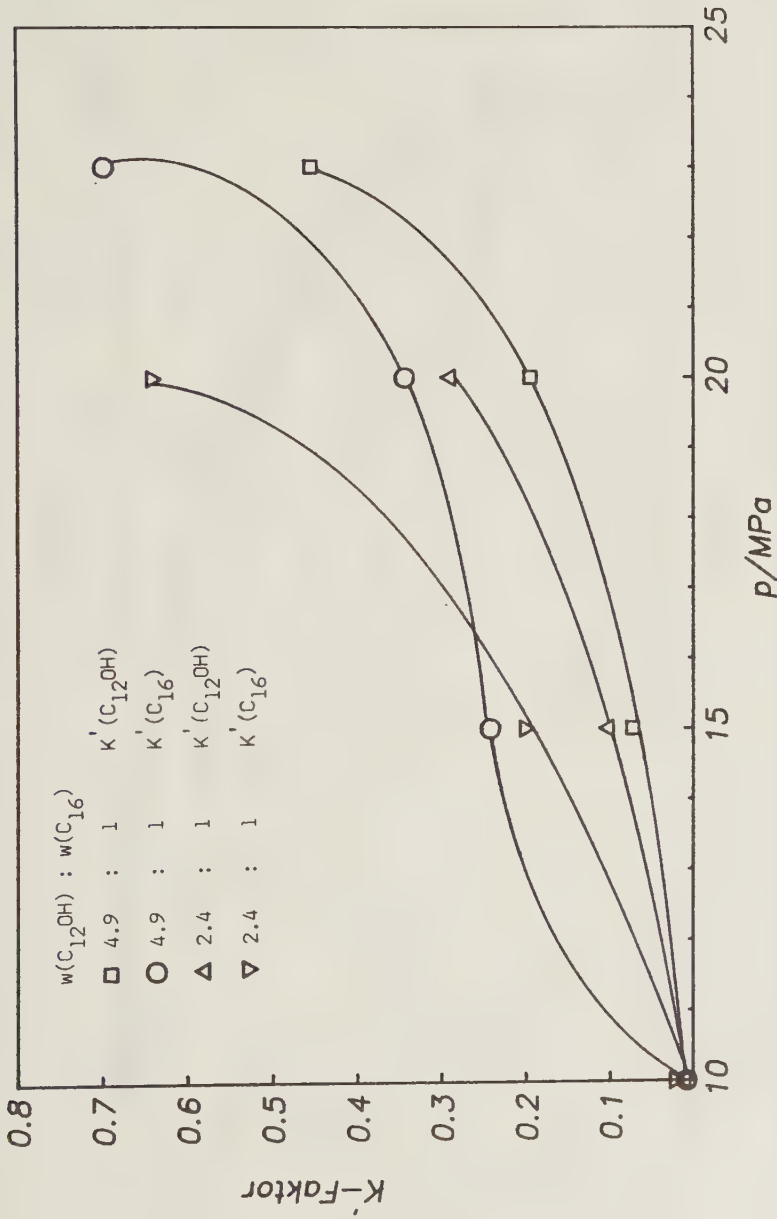


Abb. 4.20 : Verteilungskoeffizienten des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan bei 333,15 K und verschiedenen $C_{12}OH : C_{16}$ -Verhältnissen

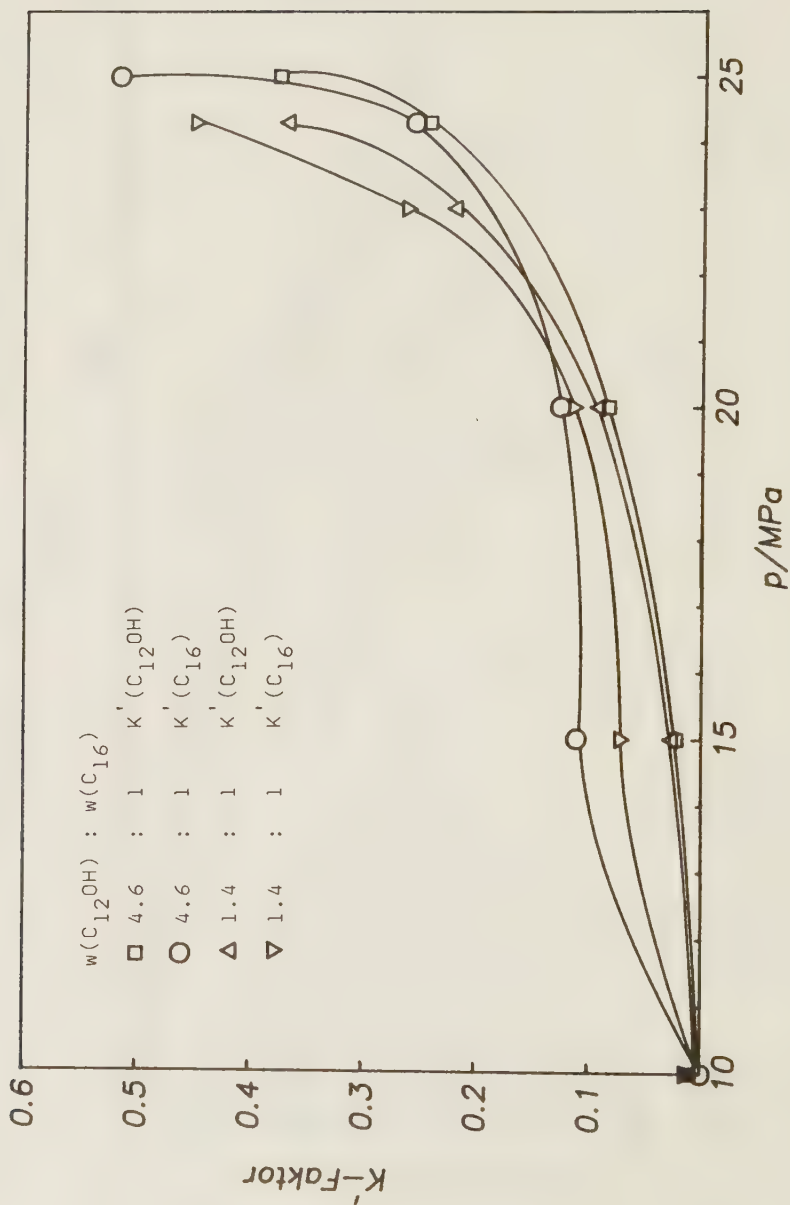


Abb. 4.21 : Verteilungskoeffizienten des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan bei 393,15 K und verschiedenen $C_{12}OH : C_{16}$ -Verhältnissen

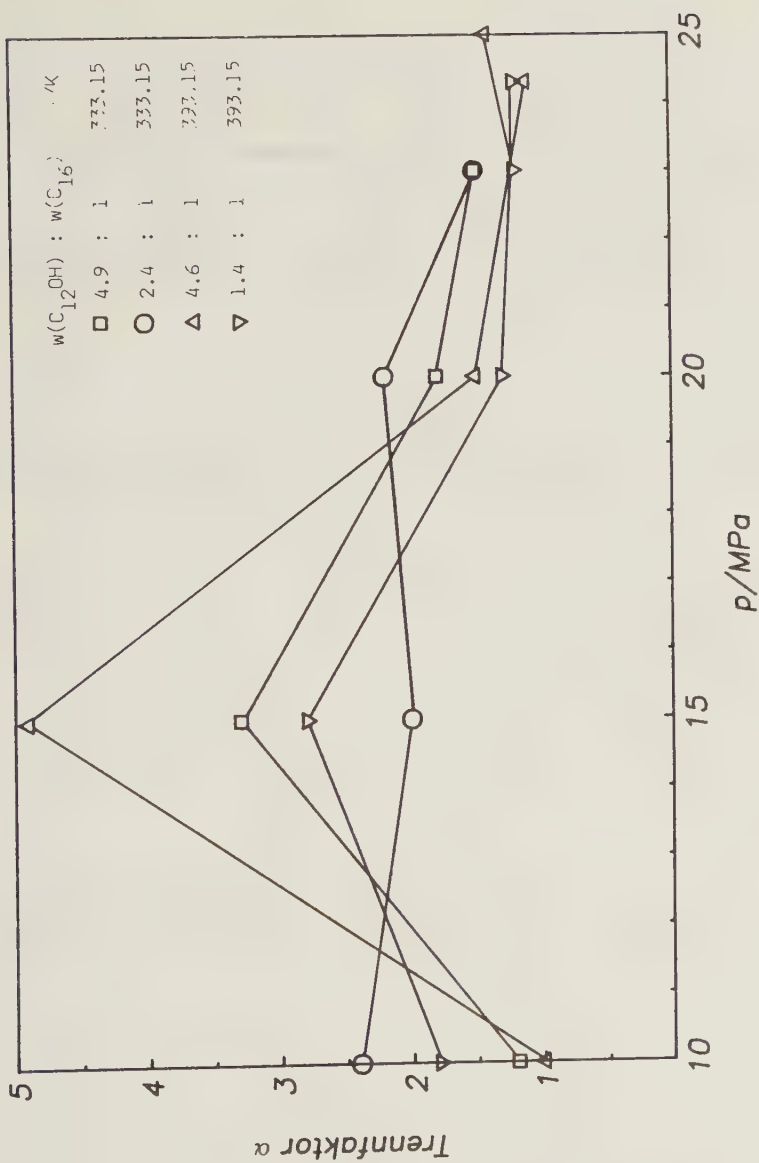


Abb. 4.22 : Trennfaktoren des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan bei 333.15 K und 393.15 K und verschiedenen $C_{16}OH : C_{16}$ -Verhältnissen $\alpha = K'(C_{16})/K'(C_{16}OH)$

Während die K' -Faktoren für Hexadecan bei beiden Meßtemperaturen und allen Mischungsverhältnissen annähernd gleiche Werte ergeben, zeigt sich beim 1-Dodecanol sowohl eine Temperatur- als auch eine Mischungsverhältnisabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten. Bei der Temperatur 333.15 K in Abbildung 4.20 läßt sich beim höheren $C_{12}OH : C_{16}$ -Mischungsverhältnis ein merklich steilerer Anstieg der $C_{12}OH$ -Verteilungskoeffizienten mit dem Druck feststellen, bei der um 60 K höheren Temperatur in Abbildung 4.21 ist der Effekt genau umgekehrt: Das niedrigere Alkohol/Alkan-Mischungsverhältnis weist eine stärkere Druckabhängigkeit der K' -Faktoren auf.

Die Größenordnungen der ermittelten Trennfaktoren stehen im Einklang mit den von Brunner (124) für $CO_2 + C_{16}OH + C_{18}$ gemessenen Werten. Die in Abbildung 4.22 wiedergegebenen Trennfaktoren liegen alle zwischen eins und zwei mit einem Maximum bei etwa 15 MPa, Brunner ermittelte für das System $CO_2 + C_{16}OH + C_{18}$ bei 343.15 K, 20 MPa und äquimolarem Verhältnis der schwerflüchtigen Komponenten einen α -Wert von 1.3.

4.2.3 Das System $CO_2 + (1\text{-Dodecanol} + \text{Ethylcellosolve}) + \text{Hexadecan}$

Um den Einfluß eines mittelflüchtigen Lösungsmittels auf Verteilungskoeffizienten, Trennfaktoren und den Verlauf der ternären kritischen Kurve zu untersuchen, wurde dem Fettalkohol 1-Dodecanol ein Glycolether in zwei verschiedenen Konzentrationen zugesetzt. Ethylcellosolve besitzt mit dem unpolaren Hexadecan eine sehr

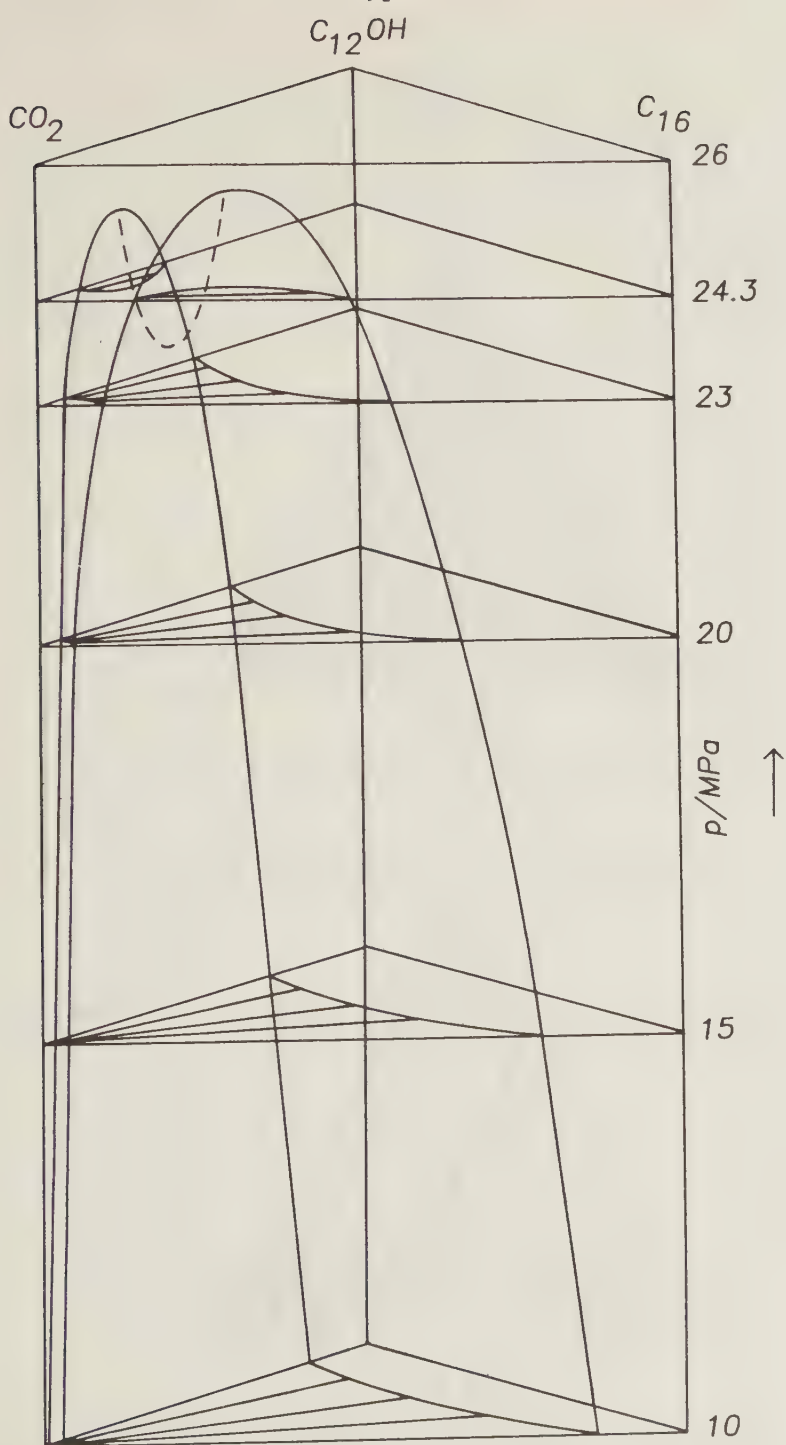


Abb. 4.23 : $p(w)$ -Prismendiagramm des Systems CO_2 + (1-Dodecanol)

Abb. 4.24 a-e : Gibbs'sche Phasendiagramme des Systems CO_2 +
(1-Dodecanol + 15 w% Ethylcellosolve) + Hexadecan
bei 393.15 K

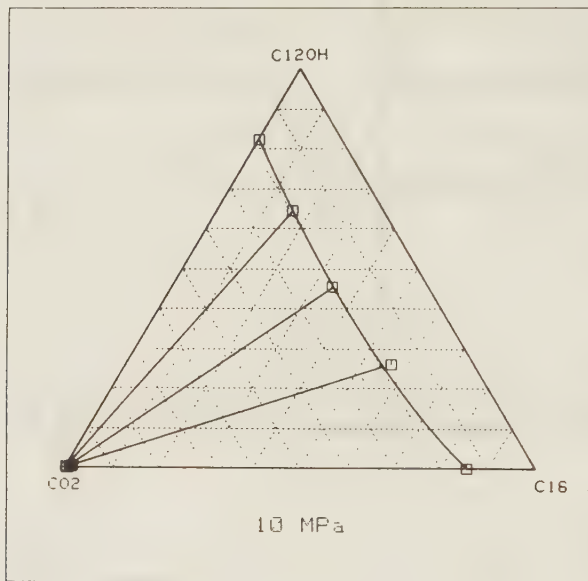


Abb. 4.24 a

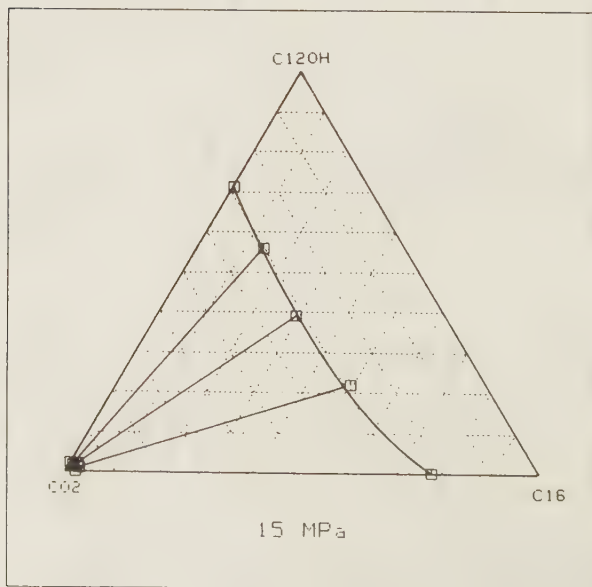


Abb. 4.24 b

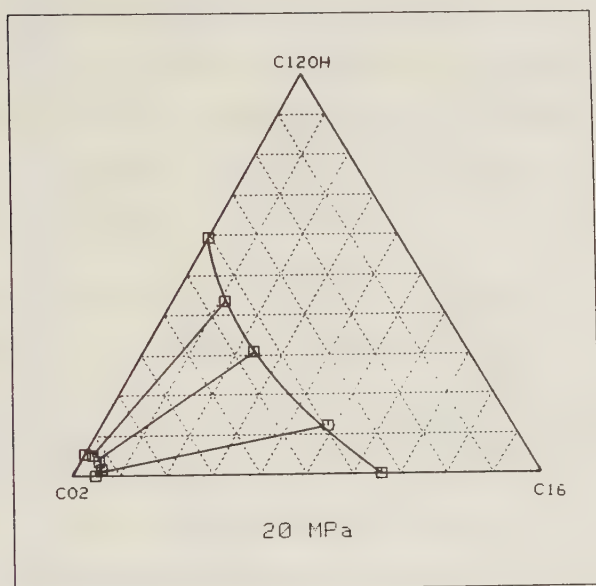


Abb. 4.24 c

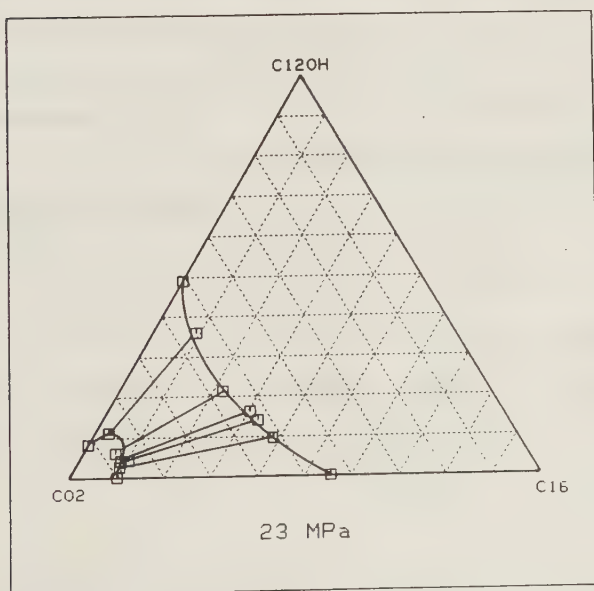


Abb. 4.24 d

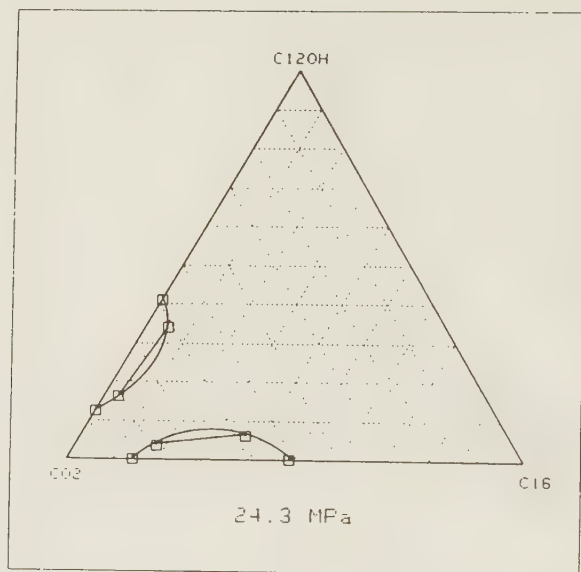


Abb. 4.24 e

schlechte Löslichkeit, in 1-Dodecanol dagegen ist es vollständig löslich und in CO_2 ab einem Druck von 17.4 MPa bei 393.15 K in allen Verhältnissen mischbar. Das $p(w)$ -Prismendiagramm von $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ mit einem Zusatz von 15w% Ethylcellosolve zum 1-Dodecanol wird in Abbildung 4.23 gezeigt.

Ebenso wie beim System ohne Moderator fällt das Durchhängen der ternären kritischen Kurve sofort ins Auge. Die kritischen Drücke der binären Systeme sind mit 25.2 MPa für das $\text{CO}_2 + (1\text{-Dodecanol} + 15\text{w\% Ethylcellosolve})$ -System und 25.6 MPa für das $\text{CO}_2 + \text{C}_{16}$ -System nahezu gleich, das Minimum im Verlauf der kritischen Kurve lag um (1.6 ± 0.2) MPa deutlich unter dem kritischen Druck des $\text{CO}_2 + (1\text{-Dodecanol} + 15\text{w\% Ethylcellosolve})$ -Systems.

Aus den Schnitten durch das Prismendiagramm für $p = \text{const.}$, die in den Abbildungen 4.24 a bis e wiedergegeben sind, läßt sich besonders bei den Drücken 20 und 23 MPa eine starke Einschnürung des Entmischungsbandes beobachten. Wegen der durch den zugesetzten Moderator verbesserten Löslichkeit hat sich die Zweiphasenfläche bereits bei 24.3 MPa in zwei Halbinseln aufgeteilt.

Ein Zusatz von 30w% Ethylcellosolve zum 1-Dodecanol ergibt das in Abbildung 4.25 vorgestellte Prismendiagramm. Durch den Moderatorzusatz hat sich der pseudo-kritische Punkt der CO_2 + 1-Dodecanol-Mischung auf den Wert 23.7 MPa zu niedrigeren Drücken verschoben, das erneut auftretende Minimum im Verlauf der kritischen Kurve ist mit einer Absenkung des Druckes von (0.9 ± 0.2) MPa etwas weniger ausgeprägt als beim zuvor beschriebenen System.

Durch den 30w%-igen Ethylcellosolve-Zusatz wird der Übergang vom Band zur Inselbildung (Abbildung 4.26 a bis d) durch die noch bessere CO_2 -Löslichkeit bei niedrigeren Drücken erreicht, wobei die Fläche der auf der CO_2 + C_{16} -Seite befindlichen Halbinsel bei 23 MPa größer und die Form flacher ist als beim Gegenstück auf der CO_2 + C_{12}OH -Seite.

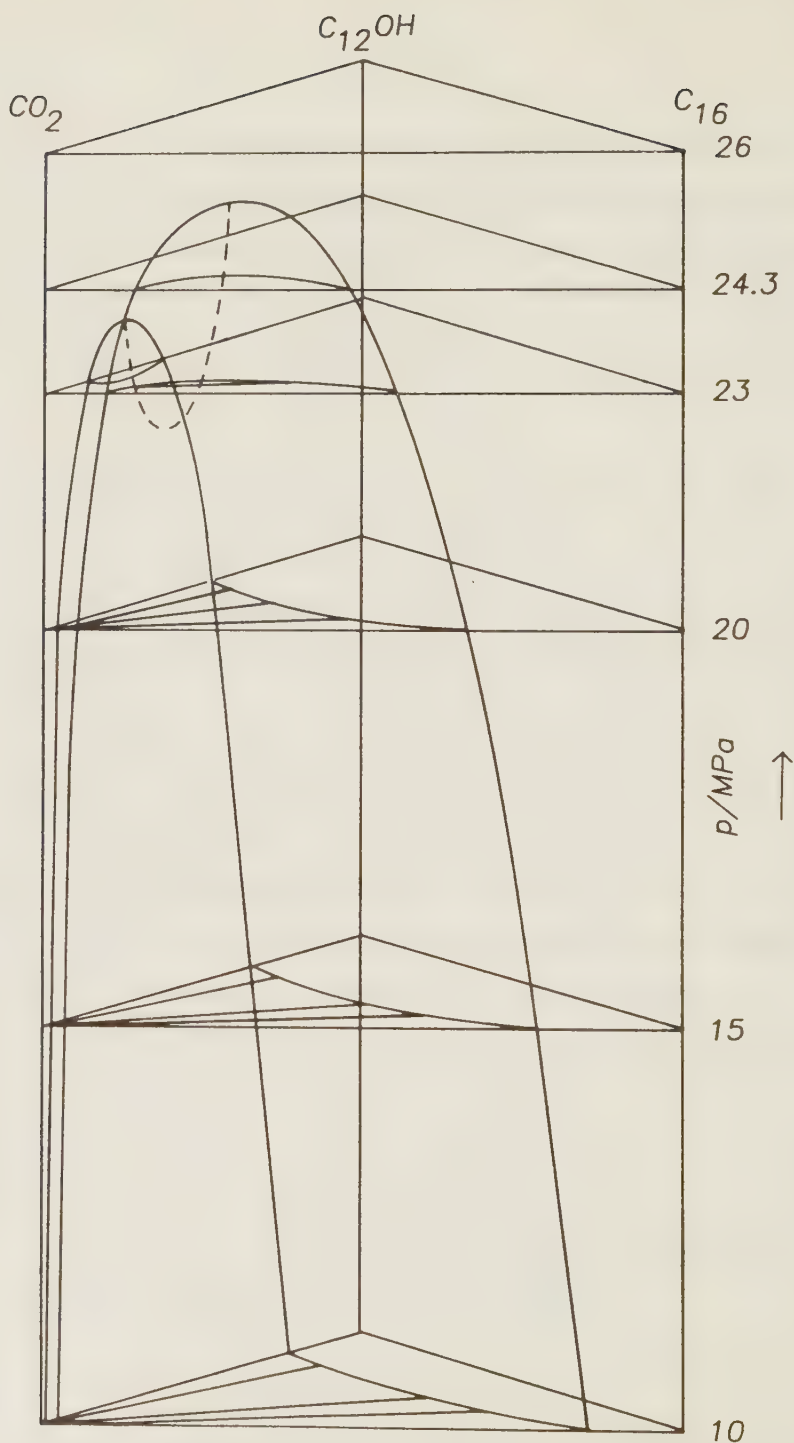
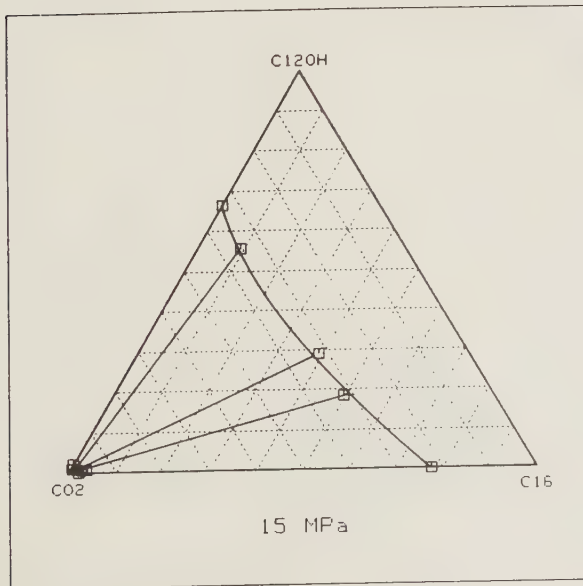
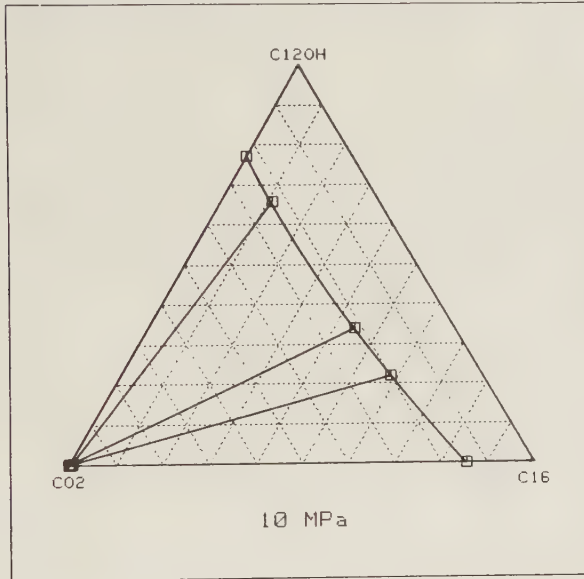


Abb. 4.25 : $p(w)$ -Prismendiagramm des Systems $\text{CO}_2 + (1\text{-Dodecanol} + 30 \text{ w\% Ethylcellosolve}) + \text{Hexadecan}$ bei 393.15 K

Abb. 4.26 a-d : Gibbs'sche Phasendiagramme des Systems CO_2 +
(1-Dodecanol + 30 w% Ethylcellosolve) + Hexadecan
bei 393.15 K



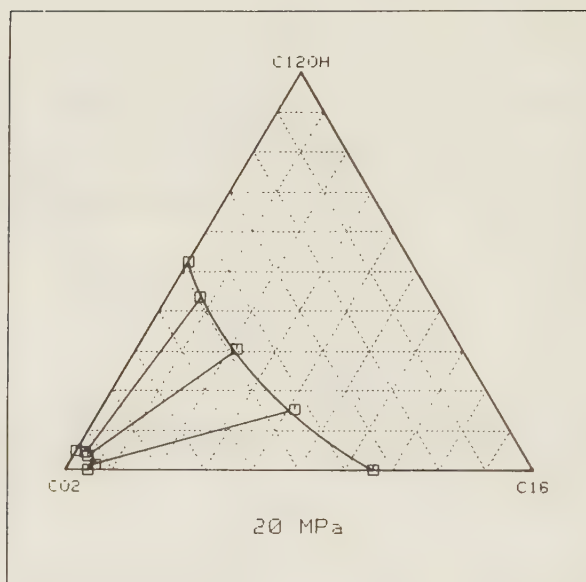


Abb. 4.26 c

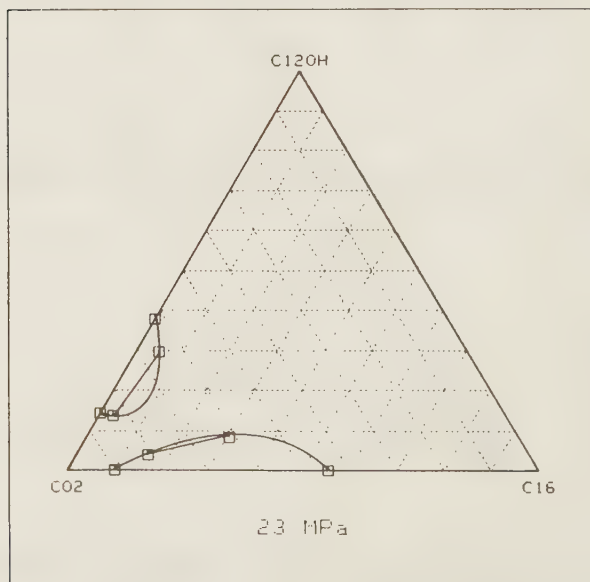


Abb. 4.26 d

Die Abbildungen 4.27 und 4.28 zeigen Auftragungen der Verteilungskoeffizienten und Trennfaktoren für verschiedene Konzentrationsverhältnisse der schwerflüchtigen Komponenten. Wegen zu großer Unsicherheit bei der Konzentrationsbestimmung der gasförmigen Phase wurden Meßwerte unter 15 MPa nicht berücksichtigt.

Die aufgetragenen Trennfaktoren zeigen an, daß signifikante Unterschiede im Trennvermögen überkritischen Kohlendioxids bei Alkohol/Alkan-Mischungen durch Ethylcellosolvezusätze nicht zu erzielen sind. Die Verteilungskoeffizienten unterstreichen dagegen die Rolle des "Lösungsvermittlers", die dem mittelflüchtigen Lösungsmittel zugeschrieben werden muß.

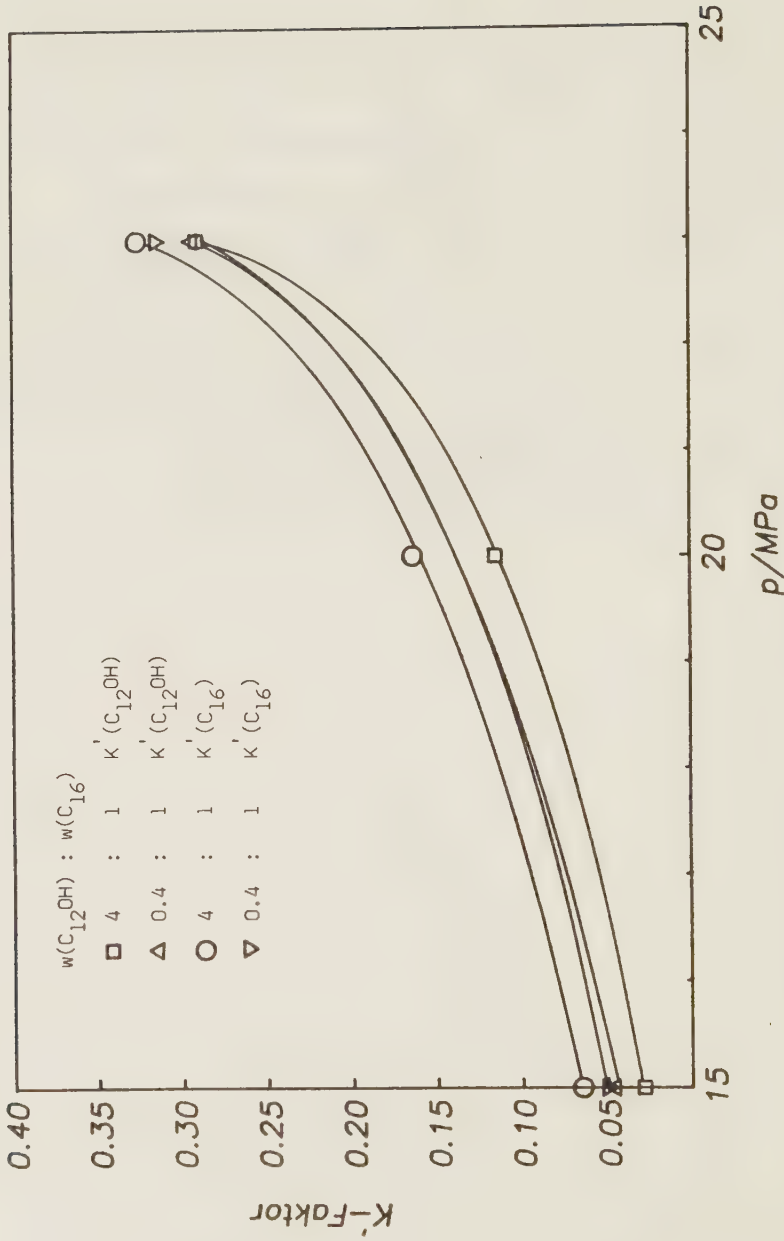


Abb. 4.27 : Verteilungskoeffizienten der modifizierten $CO_2 + C_{12}OH + C_{16}$ -Systeme bei 393,15 K und verschiedenen $C_{12}OH : C_{16}$ -Verhältnissen : 1-Dodecanol enthält 15 w% Ethylcellosolve

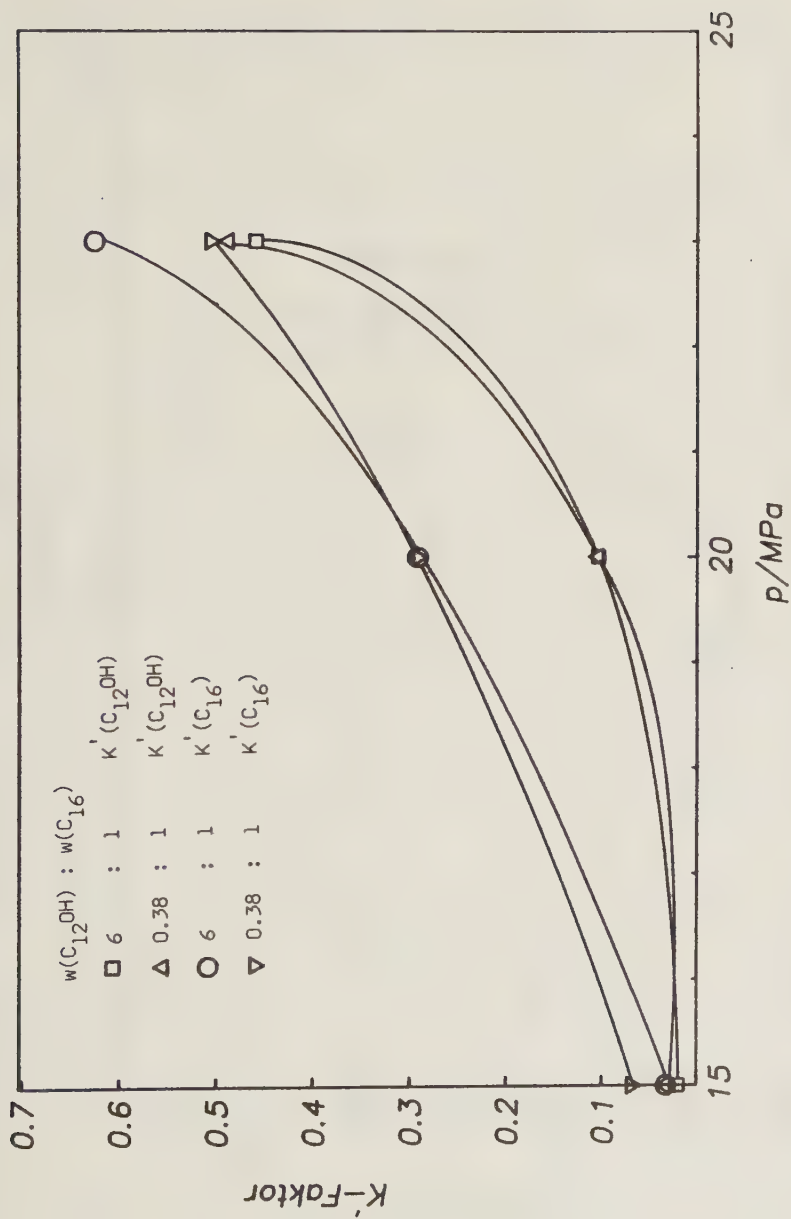


Abb. 4.28 : Verteilungskoeffizienten der modifizierten $CO_2 + C_{12}OH + C_{16}$ -Systeme bei 393.15 K und verschiedenen $C_{12}OH : C_{16}$ -Verhältnissen: 1-Dodecanol enthält 30 w% Ethylcellulose

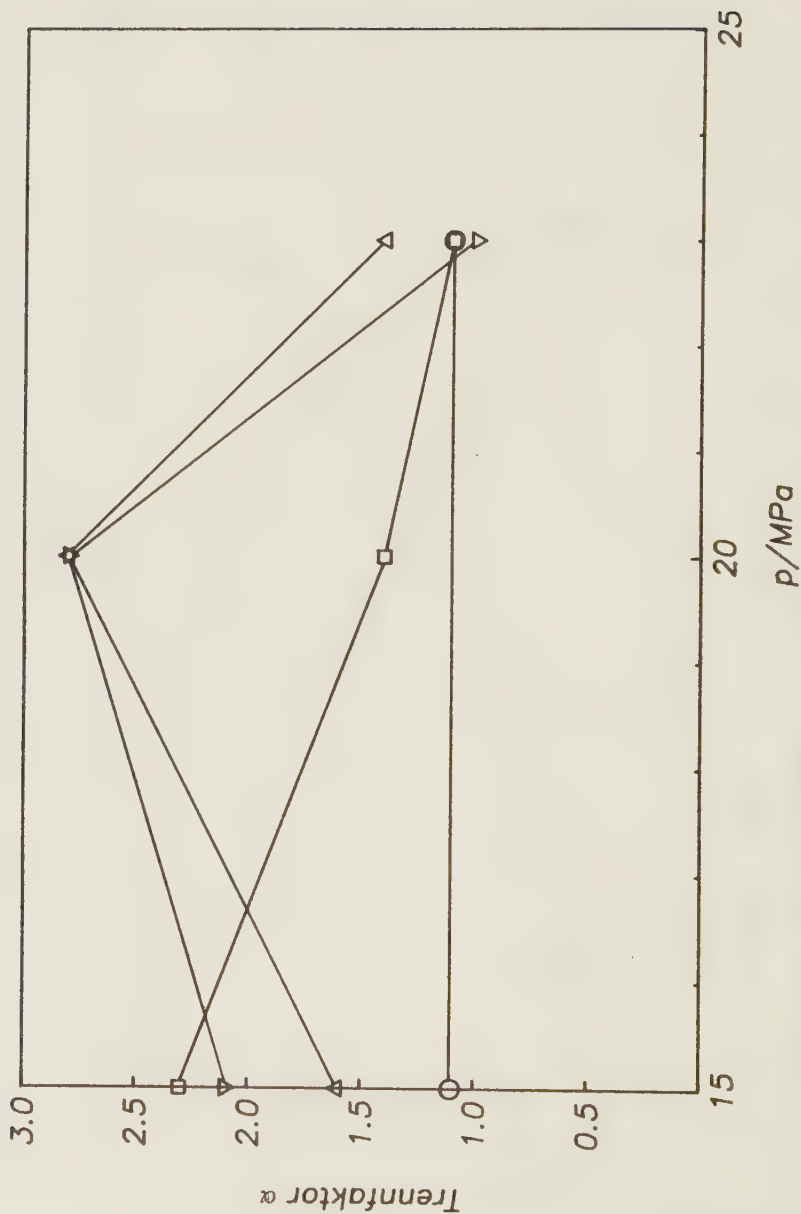


Abb. 4.29 : Trennfaktoren der modifizierten $CO_2 + C_{12}OH + C_{16}$ -Systeme bei 393.15 K und verschiedenen $C_{12}OH : C_{16}$ -Verhältnissen: □ : 4:1 ○ : 0.44:1 15 w% Ethylcellosolvezusatz zum 1-Dodecanol $\alpha = K'(C_{12})/K'(C_{16})$ △ : 6:1 ▽ : 0.38:1 30 w% Ethylcellosolvezusatz zum 1-Dodecanol.

4.3 Einfluß von Glycolethern auf das System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ bei 333.15 K

Nach Beimischung von 15 w% eines Glycolethers $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$ ($n = 1-4$) zum 1-Dodecanol wurde das Phasengleichgewicht des jetzt quarternären Systems bei konstantem $\text{C}_{12}\text{OH} : \text{C}_{16}$ -Verhältnis von 5 : 1 bei zwei verschiedenen Drücken untersucht. Zusätzlich wurde der kritische Entmischungspunkt bestimmt und die Verteilungskoeffizienten berechnet.

Abbildung 4.30 zeigt eine Auftragung der Verteilungskoeffizienten, Abbildung 4.31 eine Auftragung der Trennfaktoren als Funktion des Druckes bei konstantem Verhältnis der schwerflüchtigen Komponenten. Die Verteilungskoeffizienten zeigen folgende Trends:

Gegenüber dem nichtmoderierten System läßt sich im vermessenen Druckbereich grundsätzlich ein Anstieg der K' -Faktoren feststellen. Der Vergleich der Verteilungskoeffizienten der moderierten Systeme untereinander zeigt jedoch bei Butylcellosolve-Zugabe zum 1-Dodecanol ein deutliches Abfallen der Trennfaktoren sowohl für 1-Dodecanol als auch für Hexadecan.

Eine Verbesserung der Selektivität von CO_2 konnte, wie Abbildung 4.31 zeigt, durch Glycolether-Zusatz nicht erreicht werden. Im Rahmen der Meßgenauigkeit bleiben die Trennfaktoren der moderierten Systeme vom Druck unabhängig, beim reinen ternären System ist dagegen ein Abfall von α mit steigendem Druck zu verzeichnen.

Ein interessanter linearer Zusammenhang ergibt sich bei der Auf-

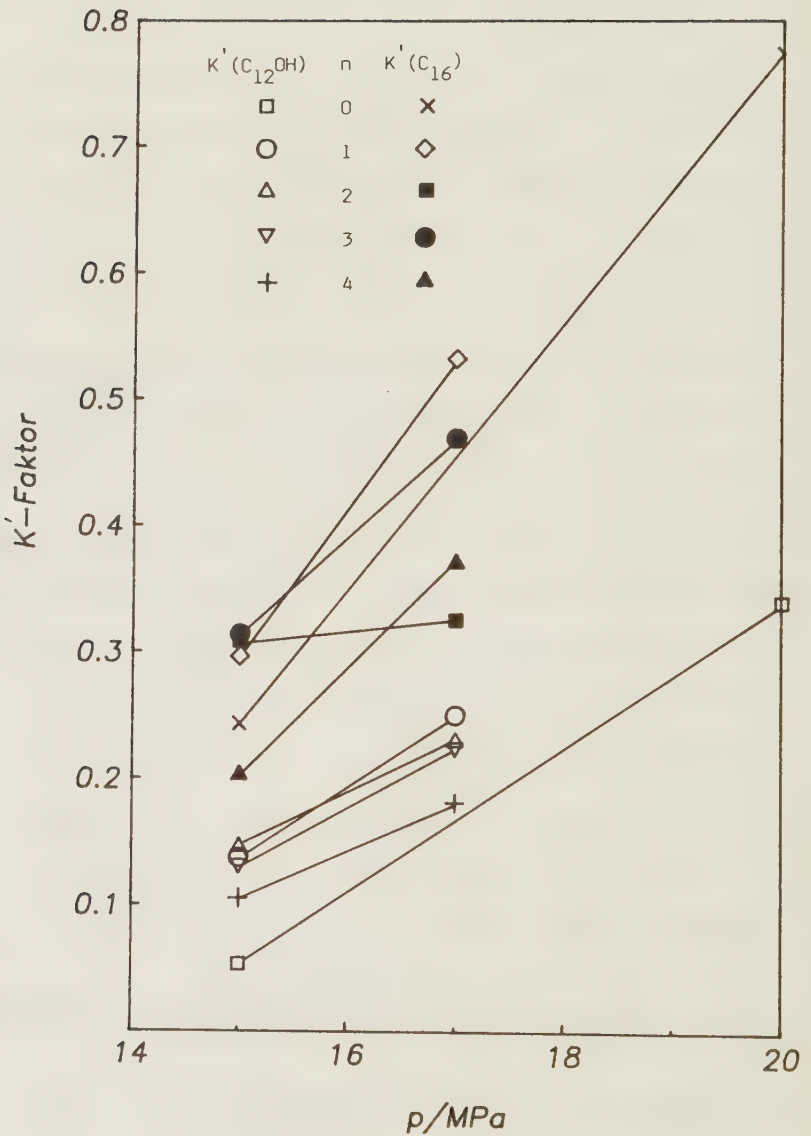


Abb. 4.30 : Verteilungskoeffizienten der moderierten Systeme bei 333.15 K ($n = 0$: kein Moderator)

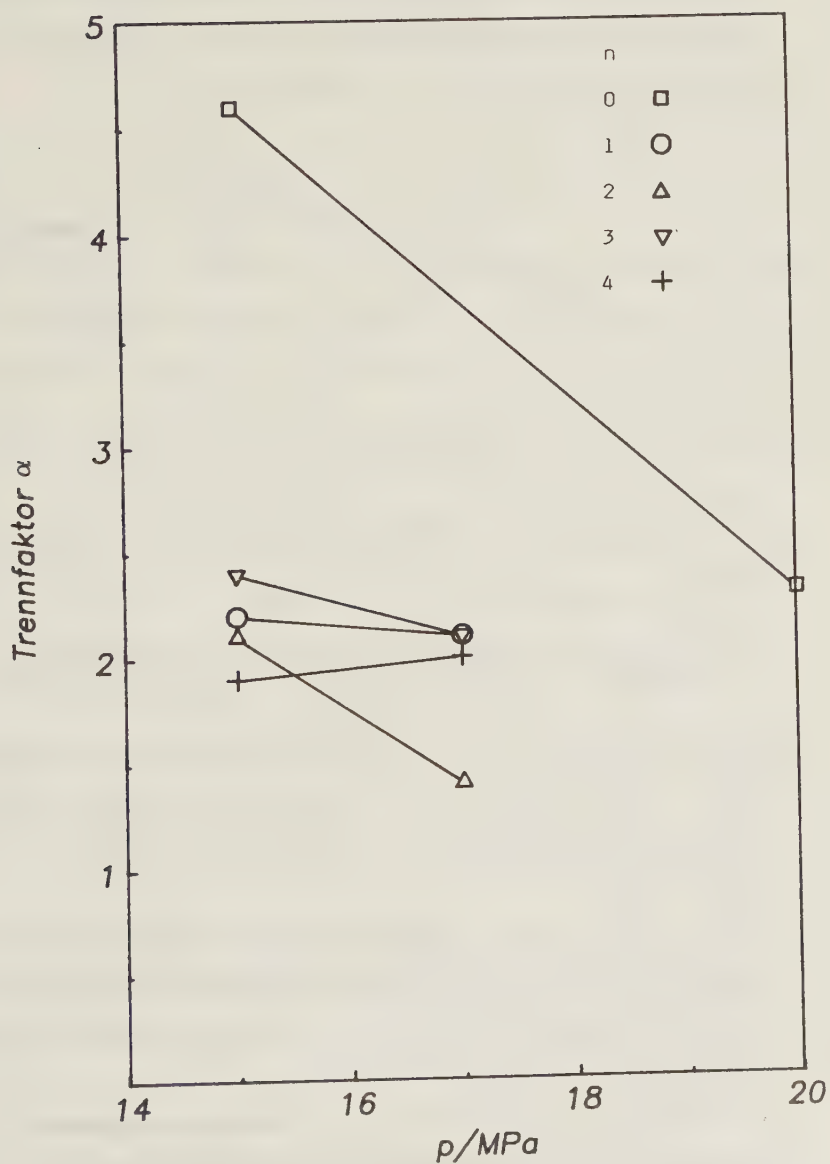


Abb. 4.31 : Trennfaktoren der modierten Systeme bei 333.15

(n = 0 : kein Moderator) $\alpha = K'(C_{16})/K'(C_{12}OH)$

tragung der kritischen Entmischungstemperaturen der quaternären Systeme als Funktion der Anzahl der Alkylgruppen des Alkoxyrestes der Ether in Abbildung 4.32:

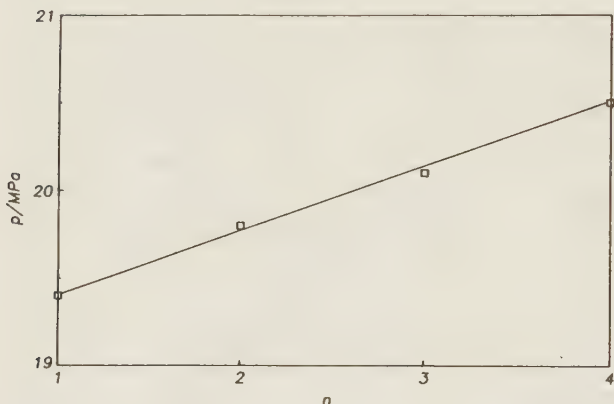


Abb. 4.32 : Kritische Entmischungsdrücke der modifizierten Systeme bei 333.15 K

Eine Fortsetzung dieser Tendenz zu höheren Glycolethern ist zu erwarten.

4.4 Vergleich des Phasenverhaltens der ternären Systeme

Aus dem Ersatz des 1-Hexadecanols durch Hexadecan im System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}\text{OH}$ ergeben sich interessante Unterschiede im Löslichkeitsverhalten des schwerflüchtigen Gemisches mit überkritischem Kohlendioxid:

Wird dem System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH}$ eine kleine Menge 1-Hexadecanol zugesetzt, verschlechtert sich die Löslichkeit in CO_2 , die Mischungslücke wird größer, der kritische Druck des ternären Systems steigt kontinuierlich an.

Das System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ zeigt dagegen ein genau umgekehrtes Verhalten: Ein Gemisch der schwerflüchtigen Komponenten erweist

sich als deutlich besser löslich als jede der beiden reinen Substanzen allein. Die verbesserte Löslichkeit des Alkan/Alkohol-Gemisches in CO_2 zeigt sich neben der auftretenden Einschnürung der $p(w)$ -Entmischungsfläche im Gibbs-Dreieck auch besonders eindrucksvoll im Absinken des kritischen Druckes beim System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH}$ nach Zugabe kleiner Mengen an Hexadecan.

Abbildung 4.33 zeigt eine semi-quantitative Auftragung der durch einen senkrechten $p(w)$ -Schnitt durch die kritischen Punkte der binären Systeme erhaltenen Entmischungskurven, die den jeweiligen kritischen Kurven sehr nahekommen.

Der Verlauf der Entmischungskurven zeigt, daß der Zusatz von Ethylcellosolve zum System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ bei 393.15 K nur wenig Einfluß auf die Tiefe des Kurvenminimums hat. Als besonders interessant erweist sich dagegen die kritische Kurve von $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ bei 333.15 K. Obwohl die Löslichkeit des Alkohols in CO_2 bei der niedrigeren Temperatur geringer ist, fällt die kritische Kurve vom Punkt B ausgehend (binäres System $\text{CO}_2 + \text{C}_{16}$) um mehr als 2 MPa ab, was einer deutlichen Verbesserung der gegenseitigen Mischbarkeit gleichkommt. Nach Durchlaufen des Minimums steigt die ternäre kritische Kurve steil bis zum Erreichen des binären kritischen Punktes von $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH}$ an.

Der Verlauf der kritischen Kurven steht im Einklang mit einer Theorie von Prigogine und Defay (78). Nach diesen Autoren bewirkt die Zugabe einer dritten Komponente (hier: C_{16}OH), die in einer der beiden ersten Komponenten weniger löslich ist als in der anderen, eine Verminderung der gegenseitigen Mischbarkeit. Ist die dritte Komponente in den beiden anderen Komponenten

gleich gut löslich (hier: C_{16} im System $CO_2 + C_{12}OH + C_{16}$ oberhalb $p = p_c(CO_2 + C_{16})$), wird eine Verbesserung der gegenseitigen Mischbarkeit erwartet.

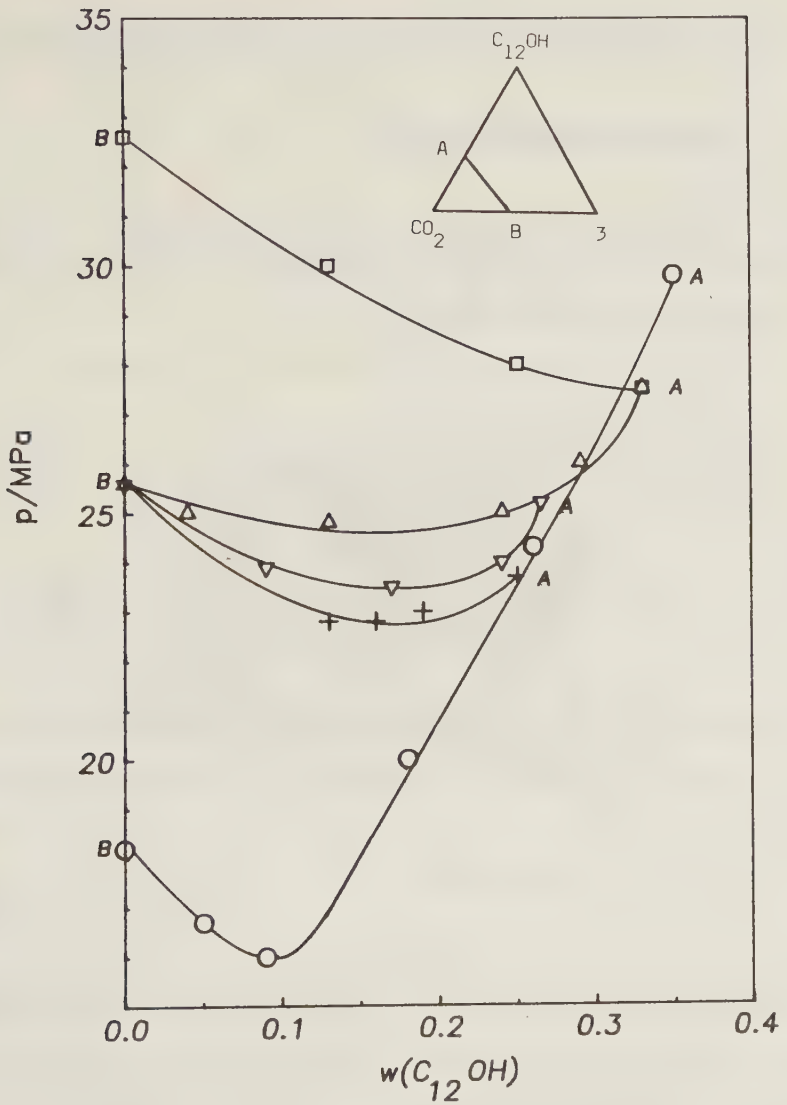


Abb. 4.33 : Entmischungskurven der ternären Systeme

□ : $CO_2 + C_{12}OH + C_{16}OH$ 393.15 K

○ : $CO_2 + C_{12}OH + C_{16}$ 333.15 K

△ : $CO_2 + C_{12}OH + C_{16}$ 393.15 K

▽ : $CO_2 + (C_{12}OH + 15 \text{ w\% Ethylcellosolve}) + C_{16}$ 393.15 K

⊕ : $CO_2 + (C_{12}OH + 30 \text{ w\% Ethylcellosolve}) + C_{16}$ 393.15 K

5. Thermodynamische Beschreibung von Phasengleichgewichten

5.1 Gleichgewichtsbedingungen

Das entscheidende Kriterium für das thermodynamische Gleichgewicht in einem abgeschlossenen System ist die Erreichung eines Zustandes maximaler Entropie.

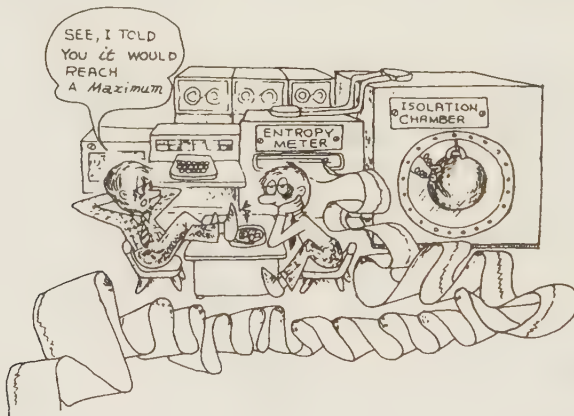


Abb. 5.1 aus (60)

Zur Erläuterung dient die Abbildung 5.2, die eine Auftragung der Entropie gegen den Parameter θ , der eine mögliche Zustandsänderung in einem abgeschlossenen System beschreibt, zeigt. θ kann z.B. für die Verteilung der Masse eines Stoffes i auf die Phasen ' und '' stehen: $\theta = n'_i / n''_i$

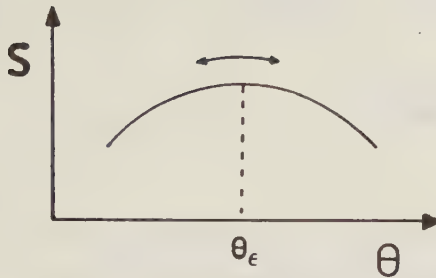


Abb. 5.2 : Mögliche Verrückungen von θ als Funktion von S

Aus der Bedingung $S = \max.$ für das Gleichgewicht (Index ϵ) ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{\epsilon} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \theta^2}\right)_{\epsilon} < 0 \quad (5-1)$$

Für eine zweiseitige, virtuelle Verrückung aus dem Gleichgewicht gilt nach Abbruch der Taylor-Reihenentwicklung nach dem ersten Gliede:

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{\epsilon} (\theta - \theta_{\epsilon}) = 0 \quad (5-2)$$

Der Operator δ wird als Variation 1. Ordnung bezeichnet. Betrachtet man ein abgeschlossenes System mit α Phasen, erhält man als allgemeine mathematische Formulierung des Gleichgewichtskriteriums (61):

$$\delta S = \sum_{\alpha} \delta S^{\alpha} = 0 \quad (5-3)$$

mit den Nebenbedingungen:

$$\delta U = \sum_{\alpha} \delta U^{\alpha} = 0 \quad (5-4)$$

$$\delta V = \sum_{\alpha} \delta V^{\alpha} = 0 \quad (5-5)$$

$$\delta n_i = \sum_{\alpha} \delta n_i^{\alpha} = 0 \quad (5-6)$$

Zur Ableitung von Gleichgewichtsbedingungen für die in dieser Arbeit besonders interessierenden heterogenen Phasengleichgewichte wird die Gibbs'sche Fundamentalgleichung nach δS aufgelöst. Für den Fall zweier koexistierender Phasen ergibt sich:

$$\begin{aligned} \delta S = \delta S' + \delta S'' &= \frac{\delta U'}{T'} + \frac{p'}{T'} \delta V' - \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i'}{T'} \delta n_i' + \frac{\delta U''}{T''} + \frac{p''}{T''} \delta V'' - \\ &\quad \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i''}{T''} \delta n_i'' = 0 \end{aligned} \quad (5-7)$$

Die Nebenbedingungen lauten:

$$\delta U' + \delta U'' = 0 \quad \delta V' + \delta V'' = 0 \quad \delta n_i' + \delta n_i'' = 0 \quad (5-8)$$

Werden nun nur Variationen von U' und U'' betrachtet (Wärmefluß zwischen Phase ' und Phase '') während alle V und n_i konstant

gehalten werden, folgt die Bedingung für das thermische Gleichgewicht:

$$T' = T'' \quad (5-9)$$

Bei ähnlichen Überlegungen für die Variationen von V bzw. n_i erhält man als weitere Gleichgewichtsbedingungen:

$$p' = p'' \quad (\text{mechanisches Gleichgewicht}) \quad (5-10)$$

und

$$\mu_i' = \mu_i'' \quad (\text{stoffliches Gleichgewicht}) \quad (5-11)$$

5.2 Stabilität von Mehrstoffsystemen:

Entmischungserscheinungen in binären, niedrigmolekularen Nicht-elektrolytlösungen lassen sich am einfachsten durch eine isotherm-isobare Auftragung der molaren Gibbs-Energie G_m in Abhängigkeit vom Molenbruch x_i verstehen:

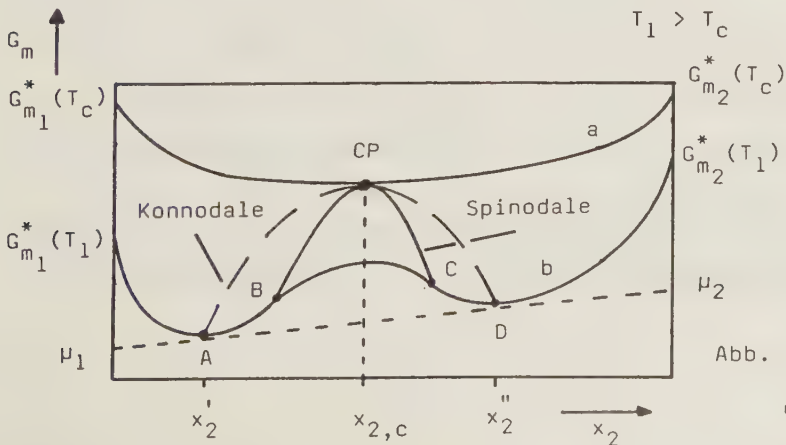


Abb. 5.3: $G_m(x)_p, T$
eines binären
Systems

Die Stabilitätsbedingung gegenüber Zerfall in zwei Phasen lautet:

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (5-12)$$

Bei positiver Krümmung der $G_m(x)$ -Kurve (Kurve a), gegeben z.B. für eine Temperatur unterhalb einer unteren Entmischungstemperatur, ist der einphasige Zustand durch seine kleinere Gibbs-Energie immer stabiler als jeder zweiphasige Zustand derselben Bruttokonzentration.

Hat die $G_m(x)$ -Kurve in einem bestimmten Konzentrationsintervall den in Kurve b gezeigten Verlauf, tritt ein Zerfall in zwei Phasen auf. Zwischen den Wendepunkten B und C, die mit $(\partial^2 G_m / \partial x_2^2)_{T,p} = 0$ die stoffliche Stabilitätsgrenze zwischen ein- und zweiphasigen Zuständen angeben (Spinodale), hat die $G_m(x)$ -Kurve eine negative Krümmung. In diesem Bereich besitzt der einphasige Zustand immer eine höhere Gibbs-Energie als jeder benachbarte zweiphasige Zustand. Die Folge ist eine Entmischung des Systems.

Die Doppeltangente an die $G_m(x)$ -Kurve verbindet die Punkte A und D, die die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen angeben.

Die Konnodale, die vom Punkt A über den kritischen Punkt CP zum Punkt D verläuft, charakterisiert die Mischungslücke.

Zustände zwischen Konnodale und Spinodale sind metastabil, d.h. stabil gegenüber dem Zerfall in zwei benachbarte Phasen, aber instabil gegenüber dem Zerfall in zwei Phasen nicht benachbarter Konzentration.

Bei Erreichen der kritischen Temperatur fallen die Wendepunkte B und C sowie die Berührungspunkte der Doppeltangente A und D in einem Punkt zusammen. Für einen binären kritischen Punkt gelten demnach folgende Stabilitätskriterien:

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,p} = 0 \quad \left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x^3} \right)_{T,p} = 0 \quad \left(\frac{\partial^4 G_m}{\partial x^4} \right)_{T,p} > 0 \quad (5-13)$$

Für die Betrachtung von ternären Systemen muß Abbildung 5.3 um eine Dimension erweitert werden.

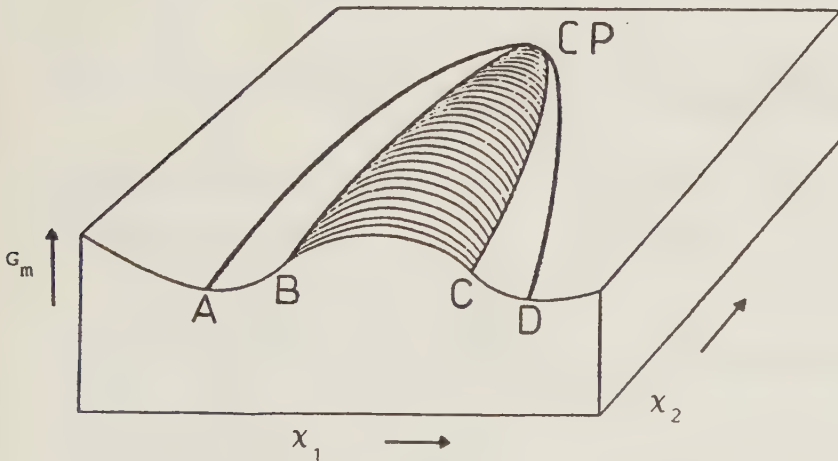


Abb. 5.4: Entmischung in ternären Systemen

Abbildung 5.4 gibt eine isotherm-isobare $G_m(x_1, x_2)$ -Fläche für ein Dreikomponentensystem wieder. Die Doppeltangente durch A und

D in Abbildung 5.3 wird nun zur Tangentialebene. Aussagen über die Stabilität des Systems erhält man durch Betrachtung der Krümmung der $G_m(x_1, x_2)$ -Fläche. Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist ein ternäres System einphasig stabil wenn gilt:

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2^2} \end{vmatrix} > 0 \quad (5-14)$$

Die Hauptminoren müssen positiv sein:

$$\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2} > 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2^2} > 0 \quad (5-15)$$

Für den kritischen Punkt muß gelten:

$$D = 0 \quad \text{und} \quad D' = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial D}{\partial x_1} & \frac{\partial D}{\partial x_2} \end{vmatrix} = 0 \quad (5-16)$$

Mit der Beziehung $G_m = G_m^0 + \int_{p^0}^p V_m dp$, wobei G_m^0 die molare Gibbs-energie der Mischung beim Referenzdruck p^0 ist, könnte das Gleichungssystem gelöst werden, wenn zur Berechnung von V_m eine Zustandsgleichung herangezogen wird. Innerhalb des Koexistenzbereiches mehrerer Phasen ist jedoch das Molvolumen keine eindeutige Funktion des Druckes. Daher hat sich noch eine andere Formulierung des Gleichgewichtskriteriums bewährt, die auf der Helmholtz-Energie $A(T, V_m, x_i)$ basiert.

Führt man bei einem binären System für $A_m(V_m, x_1)$ bei konstanter Temperatur eine Taylor-Reihenentwicklung um den Gleichgewichtszustand durch, so ergibt sich mit der Variation 2. Ordnung

$$\delta^2 A_m(V_m, x_1) = \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 A_m}{\partial x_1^2} \delta x_1^2 + 2 \frac{\partial^2 A_m}{\partial x_1 \partial V_m} \delta x_1 \delta V_m + \frac{\partial^2 A_m}{\partial V_m^2} \delta V_m^2 \right) \geq 0 \quad (5-17)$$

eine quadratische Form, die immer positiv ist, wenn die Determinante der Koeffizienten

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 A_m}{\partial V_m^2} & \frac{\partial^2 A_m}{\partial V_m \partial x_1} \\ \frac{\partial^2 A_m}{\partial x_1 \partial V_m} & \frac{\partial^2 A_m}{\partial x_1^2} \end{vmatrix}$$

positiv ist. Die Determinante gibt hier als Stabilitätskriterium gegenüber Zerfall in zwei Phasen die Krümmung der $A_m(V_m, x_1)$ -Fläche für $T = \text{const.}$ an. Erweitert auf ein ternäres System ergibt sich:

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 A_m}{\partial v_m^2} & \frac{\partial^2 A_m}{\partial v_m \partial x_1} & \frac{\partial^2 A_m}{\partial v_m \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 A_m}{\partial x_1 \partial v_m} & \frac{\partial^2 A_m}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 A_m}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 A_m}{\partial x_2 \partial v_m} & \frac{\partial^2 A_m}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 A_m}{\partial x_2^2} \end{vmatrix} > 0 \quad (5-18)$$

6. Berechnung von Phasengleichgewichten

Nur wenige Jahrzehnte nach der Entdeckung kritischer Phänomene durch Andrews (62) und Hannay (63) stand bereits Anfang des 20. Jahrhunderts eine Zustandsgleichung zur Verfügung, die erstmals die rechnerische Bestimmung von thermodynamischen Zustandsgrößen zuließ. Diese von van der Waals entwickelte kubische Gleichung wurde schon von Zeitgenossen wie van Laar (66) und Roozeboom (67) zur qualitativen Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften von Flüssigkeiten benutzt und besitzt bis heute eine elementare Bedeutung. Gute Übersichten über den letzten Stand der Entwicklungen geben Prausnitz und Gmehling (68), Prausnitz (53, 69,70), Schneider (71), Abbott (72) und van Konynenburg (73,74).

6.1 Beschreibung der wichtigsten Zustandsgleichungen

Trotz großer Anstrengungen ist es bis zum heutigen Tag nicht gelungen, eine allgemeingültige Zustandsgleichung zu entwickeln, die für alle Stoffe das pVT-Verhalten - besonders in mehrphasigen Systemen bei hohen Drücken - in befriedigender Weise wiedergeben kann. Die bisher vorgeschlagenen Zustandsgleichungen können entsprechend ihrem Aufgabenbereich und physikalischem Hintergrund in drei Hauptklassen eingeteilt werden (75):

I. Volltheoretische Zustandsgleichungen:

Alle rein theoretisch entwickelten Zustandsgleichungen leiten

sich von der Virialgleichung ab, deren Hauptvorteil im mathematisch exakten Zusammenhang der Koeffizienten mit den Potentialparametern der intermolekularen Kräfte besteht (76-78). Da aber über den dritten und vierten Virialkoeffizienten nur sehr wenig bekannt ist, muß der Gültigkeitsbereich dieser Gleichung auf niedrige Drücke beschränkt bleiben. Durch ihre relativ einfache Übertragbarkeit auf andere Substanzen, wobei die Koeffizienten oft empirisch durch Anpassung an pVT-Daten ermittelt werden, besitzt die Virialgleichung dennoch eine fundamentale Bedeutung.

II. Empirische Zustandsgleichungen

Rein empirische Zustandsgleichungen bleiben in ihrem Gültigkeitsbereich durch die hohe Anzahl anzupassender Parameter meist auf einen reinen Stoff beschränkt. Um die vorkommenden Konstanten und Wechselwirkungskoeffizienten mit meist willkürlich ermittelten Mischungsregeln berechnen zu können, verlangt dieser Gleichungstyp nach einer beträchtlichen Menge an experimentellen Daten. Sind diese vorhanden, können mit empirischen Zustandsgleichungen wie die von Benedict-Webb-Rubin (79), die später von Starling-Han (80) und von Bender (81) weiterentwickelt wurde, in bestimmten Druck- und Temperaturintervallen gute Ergebnisse erzielt werden (82). Weitere Beispiele für substanzspezifische Zustandsgleichungen können z.B. den IUPAC-Tabellenwerken (83-85) entnommen werden.

III. Semiempirische Zustandsgleichungen

Die semiempirischen Zustandsgleichungen, von denen hier einige

ausführlicher vorgestellt werden sollen, sind in den meisten Fällen Weiterentwicklungen der van der Waals-Gleichung.

Als bedeutendste erfolgreiche Modifizierung dieser Gleichung gilt die Zustandsgleichung nach Redlich und Kwong (86) (siehe Kap. 6.3), die 1949 zur Berechnung von Fugazitäten aus pVT-Daten entwickelt wurde. Mit ihr eng verwandt ist die Gleichung von Soave (87)

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} \quad (6-1)$$

die sich von der Redlich-Kwong-Gleichung nur durch den temperaturabhängigen Faktor $\alpha(T)$, der im stoffspezifischen Parameter $a(T)$ enthalten ist, unterscheidet:

$$\alpha(T) = \left\{ 1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right\}^2 \quad (6-2)$$

mit

$$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

$$\omega = -\lg \left\{ p^\sigma(0.7 T_c) / p_c \right\} - 1 \quad (p^\sigma = \text{Sättigungsdampfdruck} \\ \text{(hier bei } T = 0.7 T_c))$$

Der "azentrische Faktor" ω ist ein Maß für die Abweichung eines Moleküls von der Kugelgestalt. Peng und Robinson (88) benutzten für ihre Gleichung

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (6-3)$$

den gleichen Term $a(T)$ wie Soave, änderten jedoch die darin enthaltenen Koeffizienten. Werden die Gleichungen vom van der Waals-Typ in der Form eines Kompressibilitätsfaktors geschrieben:

$$Z = Z^{HS} + Z^{ATT}$$

wobei Z^{HS} für einen abstoßenden Term steht, der das Eigenvolumen der als harte Kugeln betrachteten Moleküle darstellt, und Z^{ATT} anziehende Wechselwirkungen berücksichtigt, wird deutlich, daß alle bisher vorgestellten Zustandsgleichungen einen Ausdruck für Z^{HS} verwenden, der bereits vor über 100 Jahren von van der Waals abgeleitet worden war.

Deiters (89-93) entwickelte in jüngster Zeit eine quadratische Zustandsgleichung, die das für Z^{HS} angenommene Modell der harten Kugeln durch einen realistischeren, auf dem square-well-Potential aufgebauten Ansatz ersetzt:

$$p = \frac{RT}{b} \rho \left[1 + CC_0 \frac{4\xi - 2\xi^2}{(1-\xi)^2} \right] - \frac{Ra}{b} \rho^2 \frac{T_{eff}}{y} \left[\exp \left(\frac{y}{T_{eff}} \right) - 1 \right] I_1 \quad (6-4)$$

mit

$\rho = \frac{b}{V_m}$	reduzierte Dichte, bezogen auf das Molvolumen der dichtesten Kugelpackung
$\xi = \frac{\pi\sqrt{2}\rho}{6}$	reduzierte Dichte, bezogen auf das Covolumen der Teilchen
$b = \frac{\sigma^3}{2} N_A$	Molvolumen der dichtesten Kugelpackung
$a = \frac{\epsilon}{k}$	charakteristische Temperatur (in der RK-Gleichung hat a die Dimension eines Druckes!)
T_{eff}	berücksichtigt Dreikörperwechselwirkungen
y	Gewichtsfaktor, $=f(C, C_0, \xi)$
I_1	Störungsterm
C_0	Repulsionskorrektur
C	Zahl der translatorischen Freiheitsgrade (Anisotropieparameter)

Zur Erläuterung der Mischungsregeln für die aufgeführten Parameter und Herleitung der Gleichung sei auf die bereits zitierte Originalliteratur verwiesen.

Eine Beschreibung von Phasengleichgewichten ist auch auf der Basis von Aktivitätskoeffizienten möglich. Neben dem sehr einfachen Ansatz von Porter zur Abhängigkeit der Aktivitätskoeffi-

zienten von Temperatur und Zusammensetzung existieren Weiterentwicklungen nach Margules (94), der von Redlich und Kister (95) zu höheren Potenzen erweitert wurde, Wilson (96), UNIQUAC (= Universal Quasi Chemical) (97) und NRTL (= Non Random Two Liquid) (98). Für Fluidphasengleichgewichte erweisen sich diese Ansätze jedoch als ungeeignet (99), da Druckabhängigkeiten der Aktivitätskoeffizienten nicht berücksichtigt werden.

Einen Sonderfall stellt die Beschreibung des Verhaltens von Hochpolymerlösungen dar. Flory (100,101) und Huggins (102) konnten mit Hilfe der statistischen Mechanik thermodynamische Beziehungen für langkettige Moleküle herleiten. Die Flory-Huggins-Gleichung, in der die Exzess-Gibbs-Energie der Polymermischung durch einen kombinatorisch-entropischen Anteil und einen enthalpischen Wechselwirkungsanteil ausgedrückt wird, wurde durch die Einbeziehung der Free-Volume-Theory in neuerer Zeit weiter verbessert (103,104).

6.2 Ansatz zur Berechnung isothermer p-x-Diagramme

Mit den Gleichgewichtsbedingungen 5-9, 5-10 und 5-11 und den Beziehungen für das chemische Potential

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{j \neq i}} \quad (6-5)$$

kann ein Ansatz für die Berechnung von Phasengleichgewichten

gemacht werden, wobei hier die Helmholtz-Energie als zentrale Größe dient.

Die Berechnung der Helmholtz-Energie für eine Mischung aus i Komponenten erfolgt in zwei Schritten (89,105). Zunächst werden die Komponenten der Mischung getrennt bei sehr niedrigem Druck betrachtet, so daß sie als ideale Gase mit den Molvolumina V_m^+ angesehen werden können:

$$A(V_m^+, T) = \sum_{i=1}^N n_i A_i^+(V_m^+, T) \quad (6-6)$$

Nach dem Mischen der idealen Komponenten

$$A_{\text{mix}} = RT \sum_{i=1}^N n_i \ln x_i \quad (6-7)$$

wird das System im zweiten Schritt auf die gewünschte Dichte komprimiert. Der sich daraus ergebende Kompressionsanteil der Helmholtz-Energie ist dann:

$$A_{\text{comp}} = - \int_{V^+}^V p \, dV \quad (6-8)$$

Die gesamte Helmholtz-Energie ergibt sich aus der Summe der Einzelschritte:

$$A(T, V) = \sum_{i=1}^N n_i A_i^+(V_m^+, T) + RT \sum_{i=1}^N n_i \ln x_i - \int_{V^+}^V p \, dV \quad (6-9)$$

Zur Lösung der Gleichung wird der Integrand p durch eine geeignete Zustandsgleichung ersetzt. Wird mit 6-9 die Differentiation von 6-5 durchgeführt und das Resultat in 5-11 eingesetzt, können Gleichgewichtsberechnungen für alle koexistierenden Phasen durchgeführt werden.

6.3 Berechnung von ternären Phasengleichgewichten mit der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung

Die Redlich-Kwong-Gleichung kann als eine der wichtigsten Zustandsgleichungen zur qualitativen Vorhersage von Entmischungserscheinungen angesehen werden. Sie lautet in intensiver Schreibweise:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2} V_m (V_m + b)} \quad (6-10)$$

Der Parameter a ist proportional dem Attraktionsterm des Lennard-Jones-Potentials:

$$a = 8 R \left(\frac{\epsilon}{k} \right)^{1.5} \sigma^3$$

mit ϵ = Tiefe der Potentialkurve

σ = Moleküldurchmesser

k = Boltzmann-Faktor

Der Parameter b steht für das Covolumen der Teilchen. Um die Anwendung der Reinstoffparameter auf Mischungen zu ermöglichen, werden quadratische Mischungsregeln eingeführt, die die Reinstoffparameter konzentrationsabhängig machen:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N x_i x_k a_{ik} \quad (6-11)$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N x_i x_k b_{ik} \quad (6-12)$$

Die Kreuzungsterme sind im einfachsten Fall durch eine Mittelwertbildung gegeben:

$$a_{ik} = \sqrt{a_{ii} a_{kk}} \quad (\text{geometrisches Mittel}) \quad (6-13)$$

$$b_{ik} = \frac{1}{2} (b_{ii} + b_{kk}) \quad (\text{arithmetisches Mittel}) \quad (6-14)$$

Um die unterschiedlichen Wechselwirkungen verschiedener Moleküle besser berücksichtigen zu können, werden zwei zusätzliche, binäre Parameter eingeführt, deren Werte an die experimentellen Daten angepaßt werden müssen:

$$a_{ik} = (1 - \vartheta_{ik}) \sqrt{a_{ii} a_{kk}} \quad (6-15)$$

$$b_{ik} = (1 - \xi_{ik}) \frac{1}{2} (b_{ii} + b_{kk}) \quad (6-16)$$

Die Reinstoffparameter a_{ii} , a_{kk} , b_{ii} und b_{kk} werden aus den kritischen Daten der reinen Komponenten nach

$$a_{ii} = 0.42748 \frac{R^2 T_{c,i}^{2.5}}{p_{c,i}} \quad (6-17)$$

und

$$b_{ii} = 0.08664 R \frac{T_{c,i}}{p_{c,i}} \quad (6-18)$$

gewonnen. Die Genauigkeit und damit die Praxistauglichkeit der Redlich-Kwong-Gleichung ist in hohem Maße von der Qualität der anzupassenden Parameter abhängig (105). Da bei höhersiedenden Substanzen kritische Daten entweder nicht bekannt oder wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten nicht ausreichend genau sind, müssen oft pVT-Daten zur Bestimmung der Reinstoffparameter herangezogen werden. Als sehr vorteilhaft erweist sich die weite Verbreitung der R.K.-Gleichung, die es dem Anwender in vielen Fällen ermöglicht, bei der Ermittlung der Parameter auf bereits vorhandene Datensammlungen (siehe z.B. (106)) zurückzugreifen.

Eine Zustandsgleichung kann für die Bestimmung von Phasengleichgewichten nur dann von praktischem Nutzen sein, wenn für ihre erfolgreiche Anwendung nur wenig experimentell gewonnene Daten benötigt werden. Besonders bei apparativ schwierig zu beherrschenden Druck- und Temperaturbereichen stehen Meßdaten nur selten zur Verfügung. Zur Überprüfung der Anwendbarkeit der R.K.-Gleichung

auf ternäre Systeme unter ausschließlicher Verwendung von binären der Literatur entnommenen Anpassungsparametern wurde auf die Verwendung von eigenen ternären Meßdaten, die zur Parametermodifizierung herangezogen werden könnten, verzichtet. Das für die Berechnungen benutzte Iterationsverfahren zeigte sich als sehr unempfindlich in Hinsicht auf die Wahl eines Startwertes für die Molenbruchberechnung. Die Durchführung der Berechnungen erfolgte mit einem von Valentin (107) entwickelten Programm auf einem Großrechner vom Typ Cyber 855 der Firma CDC. Bei der Ermittlung der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen wird bei jeder Gleichgewichtseinstellung eine Konzentration konstant gehalten, die übrigen Konzentrationsvariablen, zwei in der flüssigen und drei in der gasförmigen Phase, berechnet. Als fixe Konzentration wurde das in allen ternären Systemen vorkommende Dodecanol gewählt. Eine genaue Beschreibung des verwendeten Algorithmus kann der Arbeit von Valentin (107) entnommen werden.

In den drei nachfolgenden Tabellen sind die verwendeten Parameter der R.K.-Gleichung aufgelistet. Für Tabelle 6 und 7 gilt:

Index 1 : CO_2	Index 2 : Dodecanol	Index 3 : Hexadecan
-------------------------	---------------------	---------------------

Die Parameter von Tabelle 8 sind wie folgt indiziert:

Index 1 : CO_2	Index 2 : Dodecanol	Index 3 : Hexadecanol
-------------------------	---------------------	-----------------------

Ferner ist: $\vartheta_{ik} = \vartheta_{ki}$ $\zeta_{ik} = \zeta_{ki}$ $\vartheta_{ii} = 0$ $\xi_{ii} = 0$

a_{ii} in: $l^2 \text{bar K}^{0.5} / \text{mol}$ b in: $l \text{ mol}^{-1}$

Tabelle 6 : Reinstoffparameter und binäre Parameter des Systems
CO₂ + Dodecanol + Hexadecan bei 333.15 K

Parameter		Literatur
a_{11}	64.60230	(38)
a_{22}	2437.9699	(107)
a_{33}	3391.7	(108)
b_{11}	0.02968	(38)
b_{22}	0.2144	(40)
b_{33}	0.27674	(108)
ϑ_{12}	0.118	(diese Arbeit)
ϑ_{13}	0.08	(108)
ϑ_{23}	0.0	
ξ_{12}	0.04047	(107)
ξ_{13}	0.0	
ξ_{23}	0.0	

Tabelle 7 : Reinstoffparameter und binäre Parameter des Systems
CO₂ + Dodecanol + Hexadecan bei 393.15 K

a_{11}	64.60230	(38)
a_{22}	2437.9699	(107)
a_{33}	3005.1295	(38)
b_{11}	0.02968	(38)
b_{22}	0.2144	(40)
b_{33}	0.2862064	(38)
ϑ_{12}	0.118	(diese Arbeit)
ϑ_{13}	0.155708	(38)
ϑ_{23}	0.0	
ξ_{12}	0.04047	(107)
ξ_{13}	-0.013919	(38)
ξ_{23}	0.0	

Tabelle 8 : Reinstoffparameter und binäre Parameter des Systems
 CO_2 + Dodecanol + Hexadecanol bei 393.15 K

Parameter		Literatur
a_{11}	64.60230	(38)
a_{22}	2437.9699	(107)
a_{33}	3533.0656	(38)
b_{11}	0.02968	(38)
b_{22}	0.2144	(40)
b_{33}	0.2924969	(38)

ϑ_{12}	0.118	(diese Arbeit)
ϑ_{13}	0.1	(107)
ϑ_{23}	0.0	
ξ_{12}	0.04047	(107)
ξ_{13}	-0.042096	(38)
ξ_{23}	0.0	

In den nachfolgenden Abbildungen stellen die Symbole $\square$ Meßwerte dar, die durchgezogenen Linien geben die Ergebnisse der Berechnungen wieder.

a) Das System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ bei 333.15 K

Für diese Berechnung wurden für das binäre System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH}$ von Valentin (107) und Konrad (38) für eine Temperatur von 423.15 K ermittelte Parameter benutzt, Reinstoff- und binäre Parameter für das System $\text{CO}_2 + \text{C}_{16}$ stammen von King (108), der die Anpassung für 333.15 K durchführte.

Beim binären Parameter ϑ für $\text{CO}_2/\text{C}_{16}$ konnte eine deutliche Temperaturabhängigkeit festgestellt werden. Der mit $\vartheta = 0.08$ gegenüber den Berechnungen bei 423.15 K (38) nur etwa halb so große Wert ergab eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den Meßdaten als der zur Kontrolle eingesetzte Wert $\vartheta = 0.155708$. Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit von ϑ wurde auch von anderen Autoren (106,109) gefunden. Mit dem Wert $\vartheta = 0.2716$,

Abb. 6.1 a-d : Berechnete Gibbs'sche Phasendiagramme des Systems
 CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan bei 333.15 K

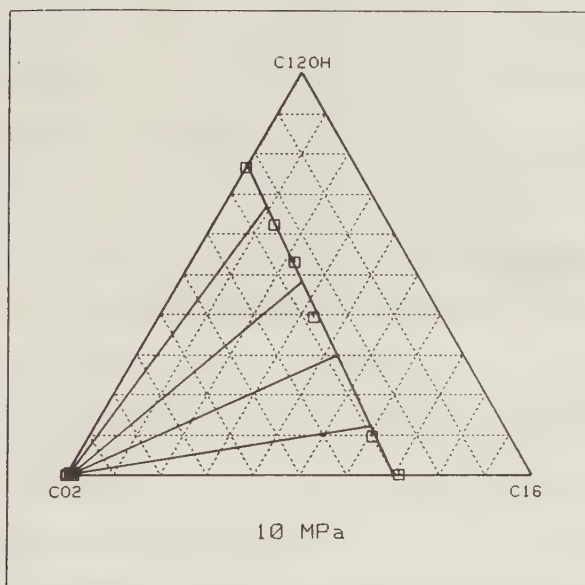


Abb. 6.1 a

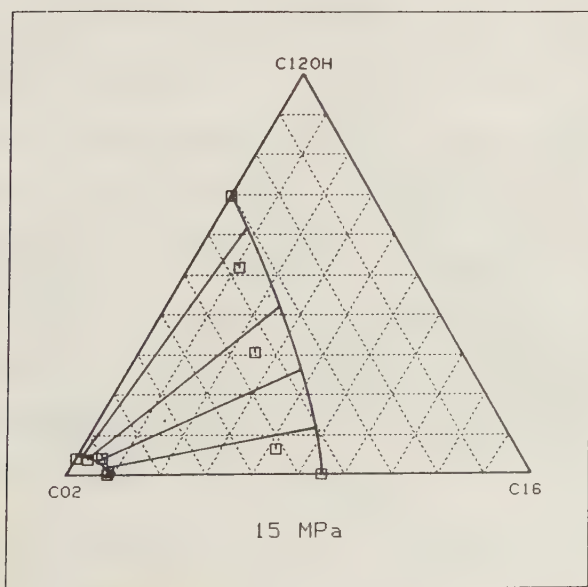


Abb. 6.1 b

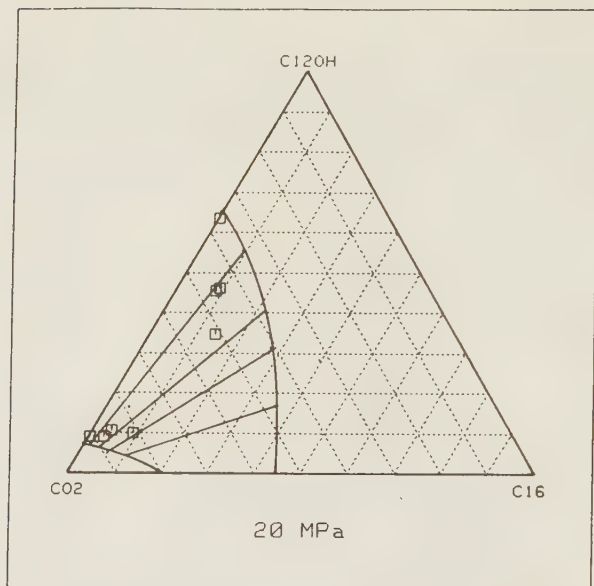


Abb. 6.1 c

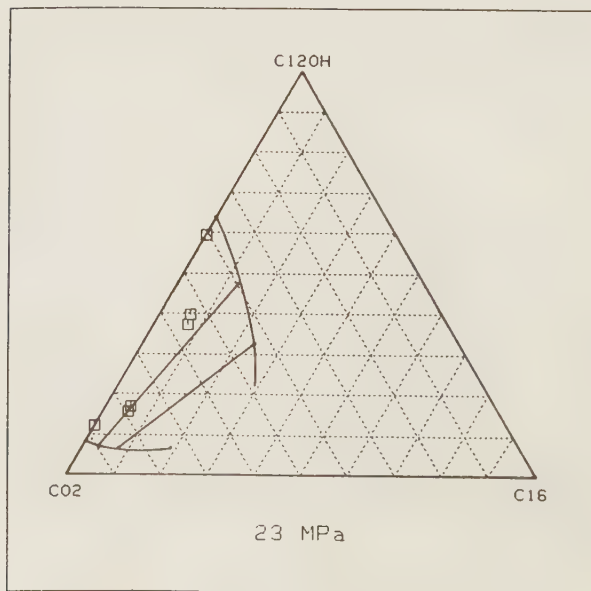


Abb. 6.1 d

der von Katzenski-Ohling (40) für $\text{CO}_2/\text{C}_{12}\text{OH}$ angegeben wurde, verlief das Iterationsverfahren in allen Fällen divergent. Der von Valentin (107) mit $\vartheta = 0.105507$ angegebene Wert erwies sich für alle Temperaturen geeignet, mit dem korrigierten Wert von $\vartheta = 0.118$ konnte die Übereinstimmung mit den binären $\text{CO}_2/\text{C}_{12}\text{OH}$ -Meßdaten nochmals verbessert werden.

Eine Vernachlässigung des binären Parameters ξ durch King (108), d.h. Benutzung der Mischungsregel 6-14, wirkte sich nicht nachteilig auf die Wiedergabegenauigkeit des berechneten Zweiphasengebietes aus. Eine versuchsweise Einführung von ξ erwies sich als wenig erfolgreich.

Bei den in Abbildung 6.1a bis 6.1d dargestellten Ergebnissen läßt sich beim Druck von 10 MPa eine hervorragende Übereinstimmung der Berechnungen mit den experimentellen Ergebnissen feststellen. Bei einer Druckerhöhung wird die Wiedergabegenauigkeit zunehmend schlechter. Bei 15 MPa werden die binären Punkte im Gibbs-Dreieck unverändert gut wiedergegeben, während im ternären Zweiphasengebiet eine Ausbuchtung zu finden ist, die entgegengesetzt zur experimentell gefundenen Einschnürung steht. Ein Grund für diese Diskrepanz könnte in der ausschließlichen Verwendung von binären Parametern in der Redlich-Kwong-Gleichung zu suchen sein. Dreikörperwechselwirkungen im ternären System können dadurch nicht berücksichtigt werden. Da der kritische Punkt des binären Systems $\text{CO}_2 + \text{C}_{16}$ durch das Rechenverfahren nicht erkannt werden kann, sind die bei 20 bzw. 23 MPa berechneten Zweiphasengebiete viel größer als die experimentellen Ergebnisse erwarten lassen.

b) Das System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ bei 393.15 K

Den in Abbildung 6.2 a bis 6.2 e gezeigten Gibbs-Dreiecken kann entnommen werden, daß die Wiedergabegenauigkeit im allgemeinen für die "gasförmige", CO_2 -reiche Phase deutlich besser ist als die der "flüssigen" Phase. Für den Druckbereich zwischen 10 und 20 MPa wird eine sehr weit gehende Übereinstimmung der Berechnungen mit den Meßdaten festgestellt, bei den Drücken 23 und 24.3 MPa fällt die Einschnürung des Zweiphasengebietes in der flüssigen Phase viel zu schwach aus, obwohl die Tendenz zur Einschnürung im Gegensatz zu den Berechnungen bei 333.15 K richtig erkannt wird. Bei 25 MPa zeigen die experimentellen Untersuchungen einen einphasigen Bereich zwischen zwei Mischungslücken an. Die Berechnung kann dieses bei vielen Systemen zu beobachtende Verhalten nicht korrekt wiedergeben. Die Einführung des Wechselwirkungsparameters ξ für das binäre System $\text{CO}_2/\text{C}_{16}$ durch Konrad (38) brachte im Vergleich zu den Berechnungen bei 333.15 K keine merkliche Verbesserung der Anpassung.

c) Das System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}\text{OH}$ bei 393.15 K

Wie schon bei den bisher vorgestellten Systemen ist auch hier die Wiedergabe des Zweiphasengebietes bei Drücken zwischen 10 und 26 MPa sehr gut. Erst bei 27 MPa werden durch die Nähe des kritischen Punktes von $\text{CO}_2/\text{C}_{12}\text{OH}$ merkliche Abweichungen von den Meßwerten festgestellt. Die Loslösung des Zweiphasengebietes der $\text{CO}_2/\text{C}_{12}\text{OH}$ - Seite wird durch die Berechnung nicht erfaßt

Abb. 6.2 a-e : Berechnete Gibbs'sche Phasendiagramme des Systems
 CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan bei 393.15 K

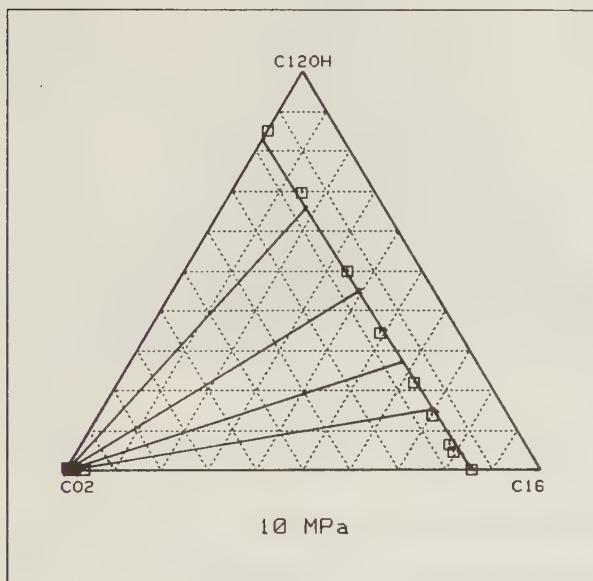


Abb. 6.2 a

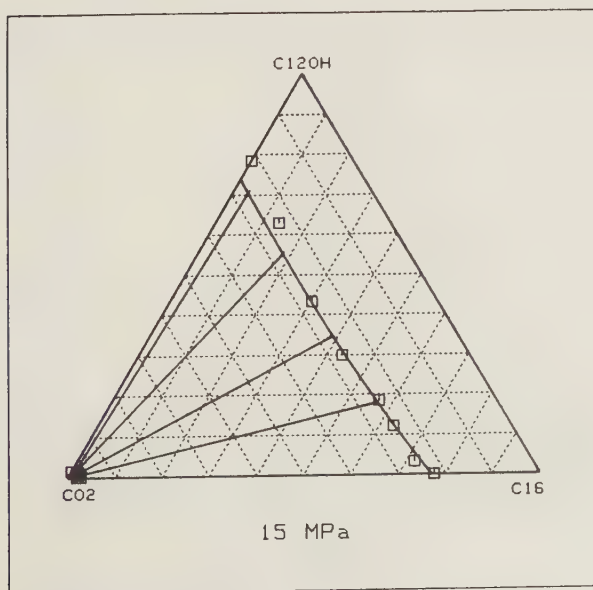


Abb. 6.2 b

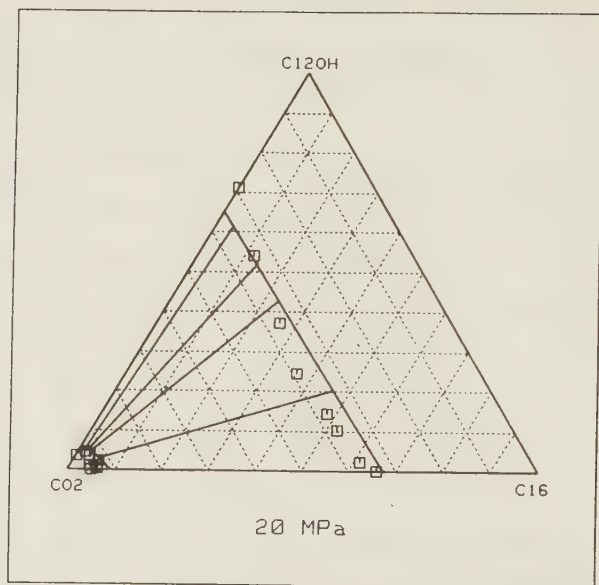


Abb. 6.2 c

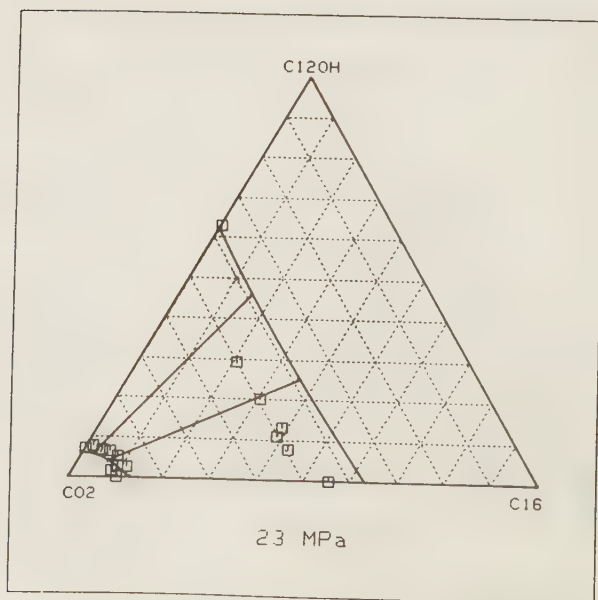


Abb. 6.2 d

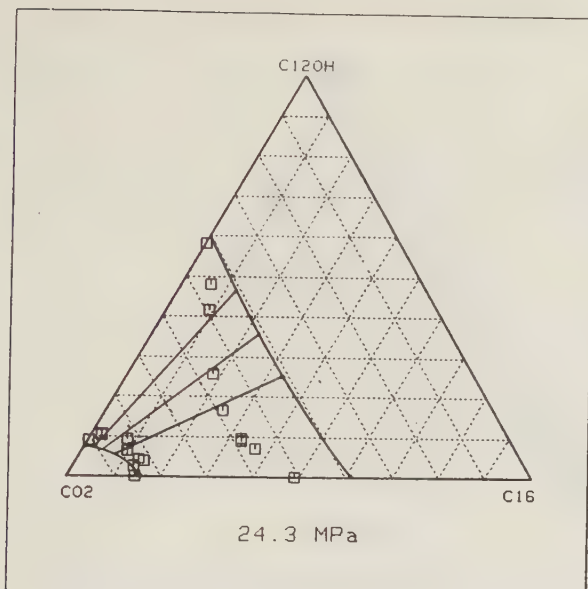


Abb. 6.2 e

Abb. 6.3 a-g : Berechnete Gibbs'sche Phasendiagramme des Systems
 CO_2 + 1-Dodecanol + 1-Hexadecanol bei 393.15 K

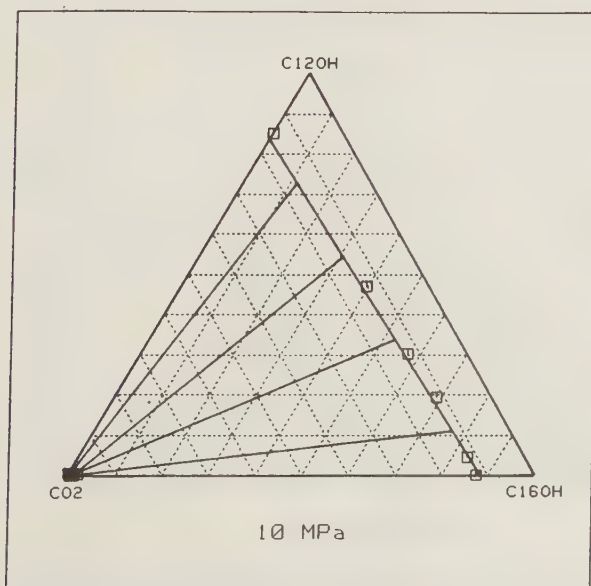


Abb. 6.3 a

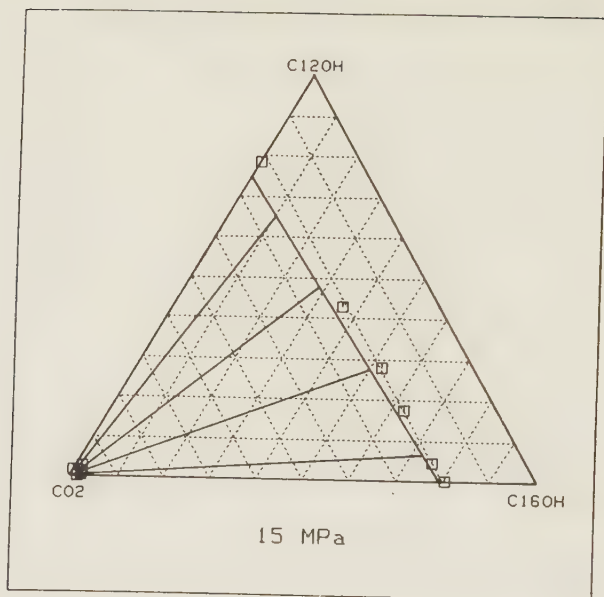


Abb. 6.3 b

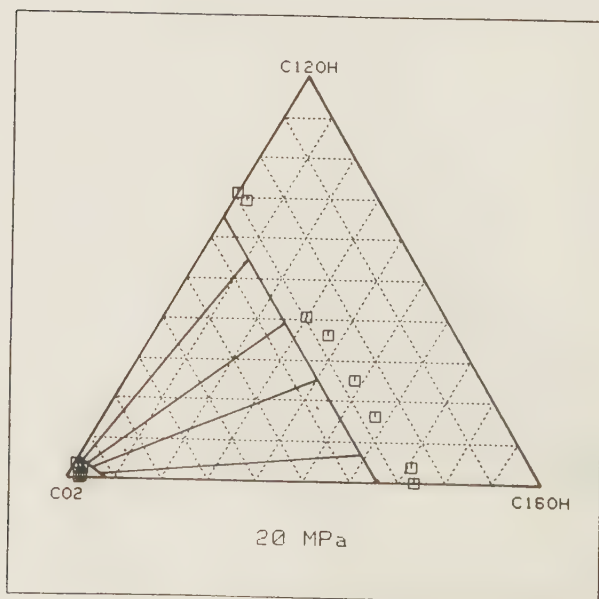


Abb. 6.3 c

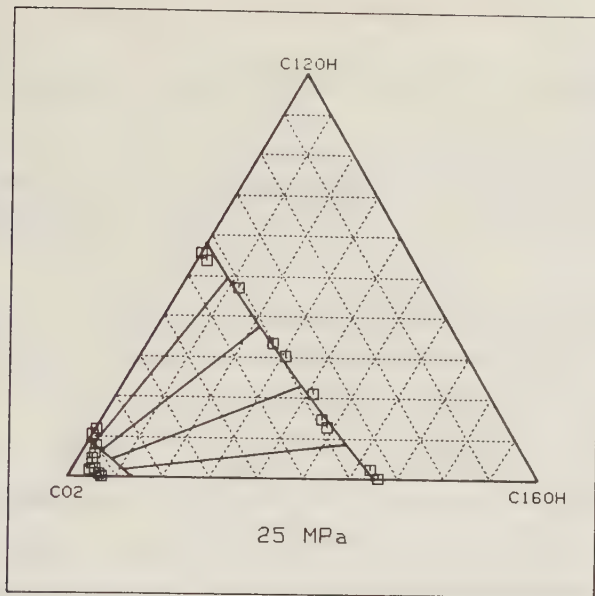


Abb. 6.3 d

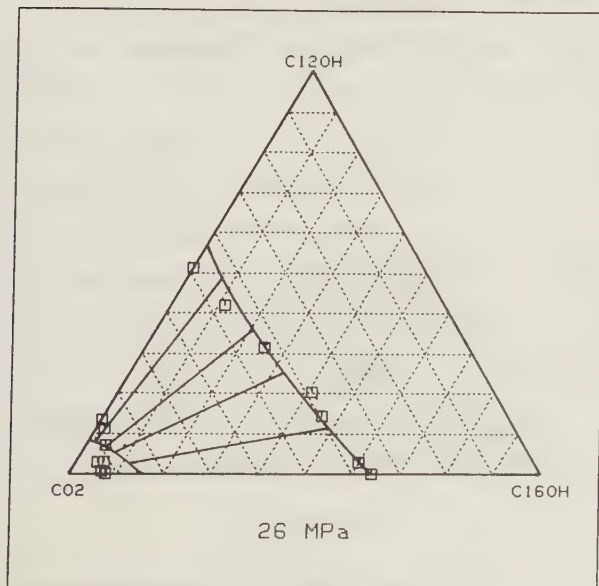


Abb. 6.3 e

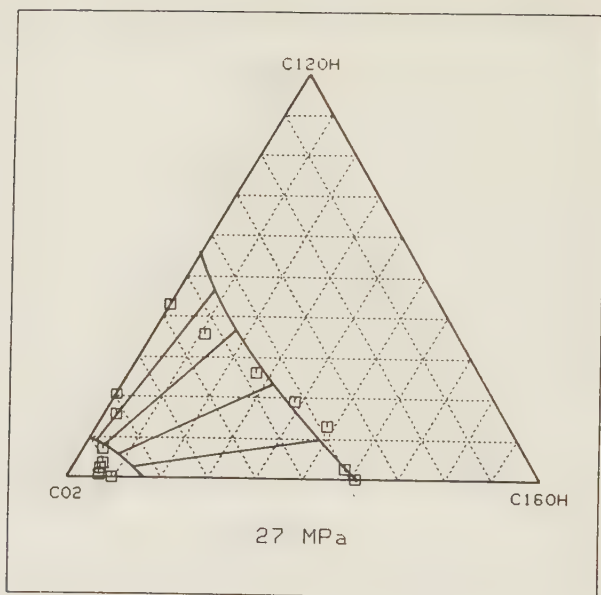


Abb. 6.3 f

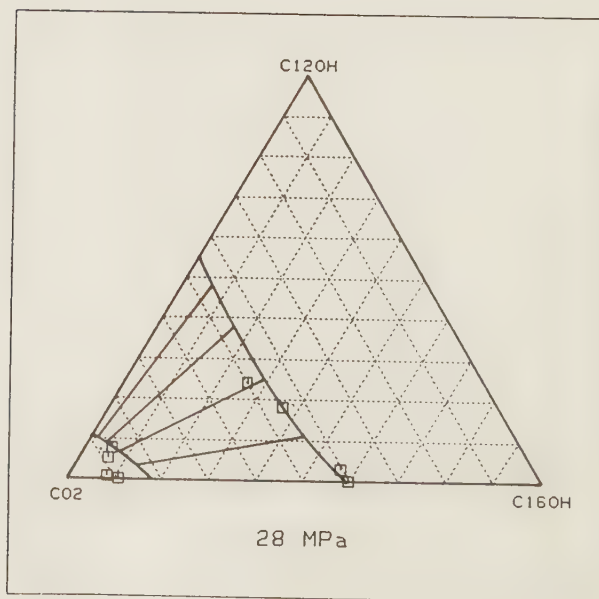


Abb. 6.3 g

und die Mischungslücke dementsprechend zu groß wiedergegeben.

6.4 Möglichkeiten zur Vorhersage von Entmischungserscheinungen in ternären Systemen

Die Vorhersage von Entmischungserscheinungen spielt sowohl bei Extraktionsprozessen als auch bei geologischen Problemen eine wichtige Rolle. Die gute Eignung der Redlich-Kwong-Gleichung zur Korrelation binärer fluider Systeme ist wiederholt unter Beweis gestellt worden (42,105,108,110,111), dagegen liegt über die Berechnung von Mehrkomponentensystemen nur wenig Material vor. In ternären Systemen können neben den Dreikörperwechselwirkungen noch zusätzliche Phänomene wie ein Minimum im Verlauf der ternären kritischen Kurve oder trikritische Punkte auftreten, die nicht mit ausreichender Genauigkeit vorausberechnet werden können. Die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen beweisen, daß eine quantitative Vorhersage von Entmischungserscheinungen in ternären Systemen mit einer überkritischen und zwei schwerflüchtigen Komponenten bis zu einem Druck von ca. $0.8 p_c$ (CO_2 + Schwerflüchtiges) möglich ist, wenn zuverlässige Zahlenwerte für die Anpassungsparameter zur Verfügung stehen.

Bisher erfolgt die Bestimmung der Redlich-Kwong-Parameter in den meisten Fällen durch Anpassung an Meßdaten unter Verwendung kritischer Daten reiner Stoffe. Um aber ein Maximum an Information mit einem Minimum an experimentellem Aufwand zu erhalten, wurde versucht, allgemeingültige Beziehungen für die R.-K.-Para-

meter herzuleiten, die nur noch von einfach zugänglichen, stoffspezifischen Größen wie Molvolumen oder Dichte abhängen (106,113). Als alternative Wege zur Parameterbestimmung können die systematischen Untersuchungen homologer Reihen und Substanzfamilien angesehen werden (35,106,108), die durch ihre experimentelle Absicherung relativ gute Abschätzungen besonders der binären Parameter ϑ und ξ für artverwandte Substanzen ermöglichen.

Während bei den Kreuzungstermen a_{ik} und b_{ik} , die mit den untereinander abhängigen binären Parametern ϑ und ξ verknüpft sind, eine eindeutige Bestimmung der physikalischen Bedeutung als sehr schwierig anzusehen ist, kann die Bedeutung des Reinstoffparameters b , der eine Proportionalität zur Molekülgröße aufweist, in den Parametertabellen 6-8 abgelesen werden. Ebenso ist beim Parameter a , der als Maß für die anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Molekülen verstanden werden kann, ein deutlicher Unterschied zwischen dem Kohlendioxid und den schwerflüchtigen Substanzen festzustellen.

7. Ausblick

Diese Arbeit ist die Fortsetzung einer Reihe von Untersuchungen zum Einfluß von Moderatoren auf das Löslichkeitsverhalten von Überkritischen Gasen. Den hier veröffentlichten Ergebnissen kann man entnehmen, daß mittelflüchtige Glycolether zwar das Lösungsvermögen von Überkritischem Kohlendioxid für schwerflüchtige Substanzen stark verbessern können, die Selektivität jedoch kaum beeinflussen.

Die unterschiedliche Polarität und Struktur der Substanzen spielt neben der Druckabhängigkeit der Dichte für das Löslichkeitsverhalten eine wichtige Rolle. Der Einfluß von spezifischen Wechselwirkungen auf die Löslichkeit zeigt sich besonders deutlich im unterschiedlichen Löslichkeitsverhalten der Systeme $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}\text{OH}$ und $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$. Zur Aufklärung von Wechselwirkungen zwischen Alkoholen werden am Lehrstuhl spektroskopische Untersuchungen bei hohen Drücken durchgeführt, die in Verbindung mit den Ergebnissen dieser Arbeit den Kenntnisstand über Phasengleichgewichte mit fluiden Gasen erweitern helfen.

Besonders für die Anwendung von Zustandsgleichungen zur Berechnung von Phasengleichgewichten ist ein umfassenderes Wissen über die gegenseitigen Wechselwirkungen von Substanzen in einem fluiden Mehrstoffgemisch notwendig.

Die Fortsetzung dieser Arbeit wird in der Untersuchung von Vier- bis Fünfkomponentensystemen bestehen, deren Zusammensetzung durch eine noch zu verbessernde Analytik in beiden Phasen exakt bestimmt werden soll.

8. Anhang

Verzeichnis der Abbildungen

Verzeichnis der Tabellen

Literaturverzeichnis

Verzeichnis der Tabellen

	Seite
1 Analysenbedingungen für die Gaschromatographie	39
2 Substanzen	48
3 Untersuchte binäre Systeme	49
4 Untersuchte ternäre Systeme	50
5 Kritische Zusammensetzungen von CO_2 + 1-Dodecanol + Ethylcellosolve-Mischungen	59
6 Reinstoffparameter und binäre Parameter des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan bei 333.15 K	130
7 Reinstoffparameter und binäre Parameter des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan bei 393.15 K	130
8 Reinstoffparameter und binäre Parameter des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + 1-Hexadecanol bei 393.15 K	131
9 Meßergebnisse des Systems CO_2 + Hexadecan bei 333.15 K	154
10 Meßergebnisse des Systems CO_2 + Hexadecan bei 393.15 K	154
11 Meßergebnisse des Systems CO_2 + 1-Dodecanol bei 333.15 K	155
12 Meßergebnisse des Systems CO_2 + 1-Dodecanol bei 393.15 K (1-Dodecanol enthält 15 w% Ethylcellosolve)	155
13 Meßergebnisse des Systems CO_2 + 1-Dodecanol bei 393.15 K	156
14 Meßergebnisse des Systems CO_2 + 1-Dodecanol bei 393.15 K (1-Dodecanol enthält 30 w% Ethylcellosolve)	156
15 Meßergebnisse des Systems CO_2 + 1-Hexadecanol bei 393.15 K	157

	Seite
16 Meßergebnisse des Systems CO_2 + Ethylcellosolve bei 393.15 K	157
17 Meßdaten des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan bei 333.15 K	158
18 Meßdaten des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + 1-Hexadecanol bei 393.15 K	160
19 Meßdaten des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan bei 393.15 K	163
20 Meßdaten des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan bei 393.15 K (1-Dodecanol enthält 15 w% Ethylcellosolve)	166
21 Meßdaten des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan bei 393.15 K (1-Dodecanol enthält 30 w% Ethylcellosolve)	168
22 Verteilungskoeffizienten K' bei verschiedenen Zusammensetzungen der schwerflüchtigen Komponenten System: CO_2 + C_{12}OH + C_{16}OH bei 393.15 K	170
23 Verteilungskoeffizienten K' bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen der schwerflüchtigen Komponenten System: CO_2 + C_{12}OH + C_{16} bei 333.15 K	171
24 Verteilungskoeffizienten K' bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen der schwerflüchtigen Komponenten System: CO_2 + C_{12}OH + C_{16} bei 393.15 K	171
25 Trennfaktoren des Systems CO_2 + C_{12}OH + C_{16} bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen der schwerflüchtigen Komponenten	172
26 Verteilungskoeffizienten K' und Trennfaktoren für das moderierte System CO_2 + C_{12}OH + C_{16} bei 393.15 K	173

- 27 Verteilungskoeffizienten K' und Trennfaktoren des Systems $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ bei 333.15 K nach Zusatz von 15 w% Glycolethern $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$ zum 1-Dodecanol 174
- 28 Meßdaten des Systems $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ bei 333.15 K nach Zusatz von 15 w% Glycolethern $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$ zum 1-Dodecanol 175

Verzeichnis der Abbildungen

	Seite
2.1 Auftragung der reduzierten Dichte gegen den reduzierten Druck für reines Kohlendioxid	8
2.2 p(T)-Phasendiagramm des reinen Kohlendioxids	9
2.3 Phasendiagrammtypen binärer Zweistoffsysteme	11
2.4 pTx-Phasendiagramm eines Systems vom Typ III	13
3.1 Hochdruckteil der Meßapparatur	21
3.2 Aufbau des Autoklaven	23
3.3 Aufbau eines Hochdruckfensters	24
3.4 Temperiermantel	27
3.5 Aufbau des Rührers	30
3.6 Steuerelektronik des Rührers	31
3.7 Probennahmesystem	33
3.8 Chromatogramm einer $C_{14} + C_{16} + C_{12}^{OH} + C_{16}^{OH}$ -Mischung	40
3.9 Chromatogramm einer $C_{14} + \text{Ethylcellosolve}$ -Mischung	41
3.10 Konzentrationseinstellung in binären Systemen	43
3.11 Konzentrationseinstellung in einem ternären System	45
4.1 Kritische p(T)-Kurven für binäre n-Alkan + CO_2 -Systeme	50
4.2 p(T)-Diagramme binärer Mischungen von CO_2 mit Alkanen, Alkoholen und Wasser	51
4.3 p(x)- und p(w)-Diagramm des Systems $CO_2 + \text{Hexadecan}$ bei 333.15 K	53
4.4 p(x)- und p(w)-Diagramm des Systems $CO_2 + \text{Hexadecan}$ bei 393.15 K	54

	Seite
4.5	p(x)- und p(w)-Diagramm des Systems CO_2 + 1-Do- decanol bei 333.15 K 56
4.6	p(w)-Diagramme der Systems CO_2 + 1-Dodecanol, CO_2 + (1-Dodecanol + 15 w% Ethylcellosolve) und CO_2 + (1-Dodecanol + 30 w% Ethylcellosolve) bei 393.15 K 58
4.7	p(x)- und p(w)-Diagramm des Systems CO_2 + Hexadeca- nol bei 393.15 K 60
4.8	Verteilungskoeffizienten von CO_2 + 1-Dodecanol- Mischungen 62
4.9	Verteilungskoeffizienten von CO_2 + Hexadecan- und CO_2 + 1-Hexadecanol-Mischungen 63
4.10	p(x)- und p(w)-Diagramm des Systems CO_2 + Ethyl- cellosolve bei 393.15 K 64
4.11	p(w)-Prismendiagramm des Systems CO_2 + C_{16}OH + C_{13} 66
4.12	p(w)-Prismendiagramm des Systems CO_2 + C_{12}OH + CHF_3 66
4.13	p(w)-Prismendiagramm des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + 1-Hexadecanol bei 393.15 K 68
4.14 a-i	Gibbs'sche Phasendiagramme des Systems CO_2 + 1-Do- decanol + 1-Hexadecanol bei 393.15 K 69
4.15	Verteilungskoeffizienten des Systems CO_2 + 1-Dodeca- nol + 1-Hexadecanol bei 393.15 K und verschiedenen $\text{C}_{12}\text{OH} : \text{C}_{16}\text{OH}$ -Verhältnissen 75
4.16	p(w)-Prismendiagramm des Systems CO_2 + C_{12}OH + C_{16} bei 333.15 K 76
4.17 a-e	Gibbs'sche Phasendiagramme des Systems CO_2 + 1-Do- decanol + Hexadecan bei 333.15 K 78

	Seite
4.18 p(w)-Prismendiagramm des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan bei 393.15 K	81
4.19 a-h Gibbs'sche Phasendiagramme des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan bei 393.15 K	83
4.20 Verteilungskoeffizienten des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan bei 333.15 K und verschiedenen $\text{C}_{12}\text{OH} : \text{C}_{16}$ -Verhältnissen	87
4.21 Verteilungskoeffizienten des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan bei 393.15 K und verschiedenen $\text{C}_{12}\text{OH} : \text{C}_{16}$ -Verhältnissen	88
4.22 Trennfaktoren des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan bei 333.15 K und 393.15 K und verschiedenen $\text{C}_{12}\text{OH} : \text{C}_{16}$ -Verhältnissen	89
4.23 p(w)-Prismendiagramm des Systems CO_2 + (1-Dodecanol + 15 w% Ethylcellosolve) + Hexadecan bei 393.15 K	91
4.24 a-e Gibbs'sche Phasendiagramme des Systems CO_2 + (1-Dodecanol + 15 w% Ethylcellosolve) + Hexadecan bei 393.15 K	92
4.25 p(w)-Prismendiagramm des Systems CO_2 + (1-Dodecanol + 30 w% Ethylcellosolve) + Hexadecan bei 393.15 K	96
4.26 a-d Gibbs'sche Phasendiagramme des Systems CO_2 + (1-Dodecanol + 30 w% Ethylcellosolve) + Hexadecan bei 393.15 K	97
4.27 Verteilungskoeffizienten der moderierten CO_2 + C_{12}OH + C_{16} -Systeme bei 393.15 K und verschiedenen $\text{C}_{12}\text{OH} : \text{C}_{16}$ -Verhältnissen : 1-Dodecanol enthält 15 w% Ethylcellosolve	100

	Seite
4.28 Verteilungskoeffizienten der moderierten CO_2 + C_{12}OH + C_{16} -Systeme bei 393.15 K und verschiedenen $\text{C}_{12}\text{OH} : \text{C}_{16}$ -Verhältnissen : 1-Dodecanol enthält 30 w% Ethylcellosolve	101
4.29 Trennfaktoren der moderierten CO_2 + C_{12}OH + C_{16} -Systeme bei 393.15 K und verschiedenen $\text{C}_{12}\text{OH} : \text{C}_{16}$ -Verhältnissen	102
4.30 Verteilungskoeffizienten der moderierten Systeme bei 333.15 K	104
4.31 Trennfaktoren der moderierten Systeme bei 333.15 K	105
4.32 Kritische Entmischungsdrücke der moderierten Systeme bei 333.15 K	106
4.33 Entmischungskurven der ternären Systeme	109
5.1 aus (60)	110
5.2 Mögliche Verrückungen von θ als Funktion von S	111
5.3 $G_m(x)_{p,T}$ eines binären Systems	113
5.4 Entmischung in ternären Systemen	115
6.1 a-d Berechnete Gibbs'sche Phasendiagramme des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan bei 333.15 K	133
6.2 a-e Berechnete Gibbs'sche Phasendiagramme des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan bei 393.15 K	137
6.3 a-g Berechnete Gibbs'sche Phasendiagramme des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + 1-Hexadecanol bei 393.15 K	139

Tabelle 9 : Meßergebnisse des Systems CO_2 + Hexadecan
bei 333.15 K

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{CO}_2)$	$x^g(\text{CO}_2)$	$x^l(\text{CO}_2)$
10.0	0.989	0.287	0.998	0.674
10.5	0.984	0.298	0.997	0.686
10.9	0.974	0.317	0.995	0.705
11.6	0.972	0.335	0.994	0.722
12.8	0.956	0.368	0.991	0.750
13.6	0.945	0.387	0.989	0.765
15.0	0.912	0.451	0.981	0.809
16.2	0.887	0.499	0.976	0.837
17.3	0.837	0.560	0.964	0.867

Tabelle 10 : Meßergebnisse des Systems CO_2 + Hexadecan
bei 393.15 K

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{CO}_2)$	$x^g(\text{CO}_2)$	$x^l(\text{CO}_2)$
10.0	0.998	0.145	1.000	0.466
11.6	0.989	0.157	0.998	0.489
14.9	0.977	0.230	0.995	0.606
16.9	0.964	0.279	0.993	0.666
20.9	0.937	0.366	0.987	0.748
22.9	0.892	0.417	0.977	0.786
23.6	0.888	0.486	0.976	0.830
25.1	0.810	0.562	0.957	0.868

Tabelle 11 : Meßergebnisse des Systems CO_2 + 1-Dodecanol
bei 333.15 K

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{CO}_2)$	$x^g(\text{CO}_2)$	$x^l(\text{CO}_2)$
10.0	0.999	0.236	0.999	0.566
15.0	0.958	0.305	0.990	0.650
17.4	0.939	0.359	0.985	0.701
19.7	0.903	0.371	0.975	0.715
22.7	0.876	0.399	0.968	0.738
24.8	0.860	0.441	0.963	0.770
25.1	0.841	0.432	0.957	0.763
25.1	0.854	0.438	0.961	0.767
27.3	0.819	0.494	0.950	0.805
28.7	0.770	0.519	0.934	0.821

Tabelle 12 : Meßergebnisse des Systems CO_2 + 1-Dodecanol
bei 393.15 K

(1-Dodecanol enthält 15w% Ethylcellosolve)

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{CO}_2)$	$x^g(\text{CO}_2)$	$x^l(\text{CO}_2)$
10	0.998	0.178	0.999	0.479
15	0.979	0.287	0.995	0.630
20	0.946	0.407	0.987	0.744
23	0.918	0.511	0.979	0.816
24.3	0.875	0.589	0.967	0.859
25	0.820	0.634	0.951	0.880

Tabelle 13 : Meßergebnisse des Systems CO_2 + 1-Dodecanol
bei 393.15 K

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{CO}_2)$	$x^g(\text{CO}_2)$	$x^l(\text{CO}_2)$
10.3	0.992	0.155	0.998	0.437
13.3	0.982	0.192	0.996	0.502
16.1	0.979	0.227	0.995	0.555
17.9	0.962	0.255	0.991	0.592
19.3	0.969	0.299	0.992	0.644
22.2	0.939	0.359	0.985	0.704
23.9	0.912	0.419	0.978	0.704
25.6	0.874	0.470	0.967	0.790
26.3	0.854	0.515	0.961	0.818
27.3	0.732	0.607	0.920	0.867

Tabelle 14 : Meßergebnisse des Systems CO_2 + 1-Dodecanol
bei 393.15 K
(1-Dodecanol enthält 30 w% Ethylcellosolve)

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{CO}_2)$	$x^g(\text{CO}_2)$	$x^l(\text{CO}_2)$
10	0.998	0.229	1.000	0.557
15	0.978	0.337	0.995	0.682
20	0.952	0.475	0.988	0.793
23	0.858	0.621	0.962	0.874

Tabelle 15 : Meßergebnisse des Systems CO_2 + 1-Hexadecanol
bei 393.15 K

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{CO}_2)$	$x^g(\text{CO}_2)$	$x^l(\text{CO}_2)$
10.4	0.996	0.130	0.999	0.450
14.0	0.985	0.178	0.997	0.543
18.7	0.976	0.248	0.995	0.645
19.3	0.970	0.265	0.995	0.665
23.5	0.952	0.318	0.991	0.720
24.5	0.943	0.325	0.989	0.726
26.7	0.909	0.377	0.982	0.770
28.7	0.873	0.426	0.974	0.803
31.4	0.800	0.508	0.957	0.850
32.3	0.737	0.571	0.939	0.880

Tabelle 16 : Meßergebnisse des Systems CO_2 + Ethylcellosolve
bei 393.15 K

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{CO}_2)$	$x^g(\text{CO}_2)$	$x^l(\text{CO}_2)$
14.1	0.975	0.374	0.987	0.550
15.4	0.968	0.463	0.984	0.638
17.2	0.876	0.587	0.935	0.744
17.3	0.876	0.621	0.936	0.770

Tabelle 17 : Meßdaten des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan
bei 333.15 K

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^g(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^g(\text{C}_{16})$	$w^l(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^l(\text{C}_{16})$
10	0.999	0.001	0.000	0.236	0.764	0.000
10	0.995	0.004	0.001	0.246	0.622	0.131
10	0.990	0.005	0.005	0.250	0.529	0.221
10	0.983	0.006	0.012	0.276	0.395	0.329
10	0.984	0.000	0.016	0.300	0.095	0.606
10	0.989	0.000	0.011	0.287	0.000	0.713
15	0.958	0.042	0.000	0.305	0.695	0.000
15	0.936	0.038	0.026	0.374	0.519	0.107
15	0.904	0.041	0.055	0.444	0.305	0.251
15	0.905	0.008	0.087	0.518	0.063	0.419
15	0.912	0.000	0.088	0.451	0.000	0.549
20	0.910	0.090	0.000	0.365	0.635	0.000
20	0.856	0.104	0.040	0.461	0.455	0.084
20	0.879	0.090	0.031	0.449	0.461	0.090
20	0.810	0.100	0.090	0.515	0.345	0.140
23	0.880	0.120	0.000	0.405	0.595	0.000
23	0.780	0.169	0.051	0.556	0.371	0.073
23	0.790	0.156	0.055	0.539	0.398	0.063

Fortsetzung Tabelle 17 :

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^g(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^g(\text{C}_{16})$	$w^l(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^l(\text{C}_{16})$
24.3	0.870	0.130	0.000	0.425	0.575	0.000
24.3	0.781	0.178	0.041	0.703	0.239	0.058

Tabelle 18 : Meßdaten des Systems CO_2 + 1-Dodecanol

+ 1-Hexadecanol bei 393.15 K

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^g(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^g(\text{C}_{16}\text{OH})$	$w^l(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^l(\text{C}_{16}\text{OH})$
10	0.995	0.005	0.000	0.150	0.850	0.000
10	0.995	0.000	0.005	0.125	0.000	0.875
10	0.991	0.005	0.004	0.124	0.043	0.833
10	0.989	0.001	0.009	0.118	0.194	0.688
10	0.986	0.006	0.009	0.126	0.301	0.573
10	0.976	0.005	0.019	0.133	0.469	0.398
15	0.985	0.000	0.015	0.195	0.000	0.805
15	0.985	0.015	0.000	0.215	0.785	0.000
15	0.975	0.004	0.021	0.199	0.043	0.757
15	0.974	0.005	0.020	0.198	0.174	0.628
15	0.967	0.013	0.020	0.197	0.278	0.525
15	0.959	0.027	0.014	0.209	0.428	0.363
20	0.975	0.000	0.025	0.265	0.000	0.735
20	0.968	0.007	0.025	0.269	0.161	0.571
20	0.968	0.005	0.027	0.252	0.039	0.709
20	0.965	0.035	0.000	0.290	0.710	0.000
20	0.964	0.023	0.013	0.270	0.363	0.367
20	0.963	0.036	0.001	0.281	0.692	0.027
20	0.958	0.022	0.020	0.268	0.252	0.481

Fortsetzung Tabelle 18 :

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^g(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^g(\text{C}_{16}\text{OH})$	$w^l(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^l(\text{C}_{16}\text{OH})$
20	0.955	0.027	0.018	0.293	0.406	0.301
25	0.935	0.030	0.035	0.375	0.210	0.416
25	0.933	0.006	0.062	0.347	0.021	0.632
25	0.930	0.000	0.070	0.340	0.000	0.660
25	0.925	0.045	0.030	0.401	0.334	0.265
25	0.915	0.059	0.027	0.391	0.301	0.308
25	0.902	0.078	0.020	0.407	0.469	0.123
25	0.895	0.105	0.000	0.445	0.555	0.000
25	0.881	0.119	0.000	0.443	0.537	0.020
26	0.929	0.005	0.065	0.373	0.029	0.598
26	0.928	0.028	0.044	0.386	0.204	0.410
26	0.925	0.000	0.075	0.360	0.000	0.640
26	0.913	0.029	0.058	0.396	0.144	0.460
26	0.889	0.070	0.041	0.434	0.313	0.252
26	0.871	0.111	0.018	0.466	0.419	0.115
26	0.865	0.135	0.000	0.490	0.510	0.000
27	0.929	0.006	0.065	0.398	0.026	0.575
27	0.917	0.023	0.060	0.384	0.131	0.485
27	0.906	0.036	0.058	0.423	0.192	0.384

Fortsetzung Tabelle 18 :

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^g(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^g(\text{C}_{16}\text{OH})$	$w^1(\text{CO}_2)$	$w^1(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^1(\text{C}_{16}\text{OH})$
27	0.905	0.000	0.095	0.390	0.000	0.610
27	0.887	0.070	0.042	0.471	0.262	0.267
27	0.819	0.155	0.025	0.535	0.356	0.109
27	0.795	0.205	0.000	0.570	0.430	0.000
28	0.912	0.007	0.081	0.407	0.028	0.565
28	0.890	0.000	0.110	0.405	0.000	0.595
28	0.887	0.051	0.062	0.454	0.181	0.365
28	0.866	0.076	0.059	0.499	0.242	0.259
30	0.854	0.012	0.134	0.486	0.026	0.488
30	0.844	0.041	0.116	0.526	0.106	0.367
30	0.838	0.039	0.123	0.511	0.096	0.393
30	0.835	0.000	0.165	0.462	0.000	0.538
30	0.783	0.112	0.106	0.661	0.158	0.181
32	0.781	0.011	0.208	0.557	0.021	0.422
32	0.770	0.000	0.230	0.550	0.000	0.450

Tabelle 19 : Meßdaten des Systems CO_2 + 1-Dodecanol + Hexadecan
bei 393.15 K

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^g(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^g(\text{C}_{16})$	$w^l(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^l(\text{C}_{16})$
10	0.995	0.000	0.005	0.145	0.000	0.855
10	0.987	0.000	0.013	0.161	0.063	0.777
10	0.982	0.000	0.018	0.160	0.045	0.795
10	0.987	0.006	0.007	0.159	0.138	0.703
10	0.963	0.000	0.037	0.156	0.218	0.626
10	0.981	0.003	0.016	0.166	0.342	0.492
10	0.991	0.004	0.005	0.156	0.499	0.345
10	0.993	0.007	0.000	0.156	0.696	0.149
10	0.995	0.005	0.000	0.150	0.850	0.000
15	0.980	0.000	0.020	0.225	0.000	0.775
15	0.981	0.000	0.019	0.250	0.033	0.717
15	0.978	0.001	0.021	0.250	0.122	0.628
15	0.973	0.000	0.027	0.247	0.185	0.568
15	0.976	0.008	0.016	0.269	0.299	0.432
15	0.967	0.011	0.022	0.264	0.432	0.304
15	0.971	0.014	0.015	0.235	0.628	0.136
15	0.985	0.015	0.000	0.215	0.785	0.000
20	0.950	0.000	0.050	0.340	0.000	0.660
20	0.935	0.004	0.060	0.365	0.022	0.613

Fortsetzung Tabelle 19 :

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^g(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^g(\text{C}_{16})$	$w^l(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^l(\text{C}_{16})$
20	0.934	0.009	0.058	0.375	0.101	0.523
20	0.948	0.011	0.041	0.376	0.144	0.480
20	0.924	0.023	0.053	0.390	0.246	0.364
20	0.936	0.034	0.030	0.366	0.373	0.261
20	0.941	0.045	0.015	0.341	0.540	0.119
20	0.965	0.035	0.000	0.290	0.710	0.000
23	0.900	0.000	0.100	0.445	0.000	0.555
23	0.902	0.016	0.083	0.494	0.078	0.428
23	0.862	0.027	0.111	0.503	0.110	0.388
23	0.870	0.050	0.080	0.494	0.202	0.304
23	0.881	0.064	0.055	0.498	0.293	0.209
23	0.930	0.070	0.000	0.370	0.630	0.000
24.3	0.885	0.000	0.145	0.510	0.000	0.490
24.3	0.845	0.024	0.131	0.560	0.071	0.369
24.3	0.816	0.039	0.145	0.583	0.090	0.327
24.3	0.825	0.043	0.132	0.579	0.094	0.327
24.3	0.839	0.064	0.097	0.584	0.166	0.250
24.3	0.825	0.094	0.082	0.562	0.256	0.182
24.3	0.876	0.101	0.023	0.494	0.416	0.090
24.3	0.875	0.106	0.020	0.459	0.480	0.061

Fortsetzung Tabelle 19 :

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^g(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^g(\text{C}_{16})$	$w^l(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^l(\text{C}_{16})$
24.3	0.910	0.090	0.000	0.420	0.580	0.000
25	0.815	0.000	0.185	0.560	0.000	0.440
25	0.809	0.005	0.186	0.578	0.016	0.407
25	0.720	0.041	0.239	0.620	0.057	0.323
25	0.812	0.142	0.046	0.533	0.378	0.089
25	0.848	0.124	0.027	0.493	0.451	0.056
25	0.890	0.110	0.000	0.450	0.550	0.000
26	0.802	0.170	0.028	0.564	0.384	0.052
26	0.860	0.140	0.000	0.490	0.510	0.000
27	0.795	0.205	0.000	0.570	0.430	0.000

Tabelle 20 : Meßdaten des Systems CO_2 + 1-Dodecanol
 + Hexadecan bei 393.15 K
 (1-Dodecanol enthält 15w% Ethylcellosolve)

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^g(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^g(\text{C}_{16})$	$w^l(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^l(\text{C}_{16})$
10	0.998	0.002	0.000	0.178	0.822	0.000
10	0.995	0.000	0.005	0.145	0.000	0.855
10	0.988	0.002	0.010	0.175	0.260	0.565
10	0.986	0.004	0.010	0.195	0.645	0.160
10	0.982	0.005	0.013	0.205	0.454	0.341
15	0.980	0.000	0.020	0.225	0.000	0.775
15	0.979	0.021	0.000	0.287	0.713	0.000
15	0.975	0.016	0.009	0.301	0.560	0.139
15	0.965	0.018	0.017	0.315	0.392	0.293
15	0.965	0.010	0.025	0.286	0.219	0.495
20	0.950	0.000	0.050	0.340	0.000	0.660
20	0.946	0.054	0.000	0.407	0.593	0.000
20	0.932	0.050	0.018	0.454	0.436	0.110
20	0.930	0.016	0.054	0.392	0.122	0.486
20	0.926	0.037	0.038	0.457	0.309	0.234
23	0.918	0.082	0.000	0.511	0.489	0.000
23	0.900	0.000	0.100	0.445	0.000	0.555

Fortsetzung Tabelle 20 :

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^g(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^g(\text{C}_{16})$	$w^l(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^l(\text{C}_{16})$
23	0.881	0.026	0.094	0.519	0.097	0.384
23	0.871	0.062	0.067	0.567	0.213	0.220
23	0.868	0.043	0.089	0.535	0.162	0.303
23	0.859	0.104	0.030	0.550	0.358	0.092
23	0.855	0.041	0.104	0.530	0.140	0.330
24.3	0.875	0.125	0.000	0.589	0.411	0.000
24.3	0.855	0.000	0.145	0.510	0.000	0.490
24.3	0.806	0.163	0.032	0.612	0.341	0.048
24.3	0.786	0.035	0.179	0.578	0.061	0.361

Tabelle 21 : Meßdaten des Systems CO_2 + 1-Dodecanol
 + Hexadecan bei 393.15 K
 (1-Dodecanol enthält 30 w% Ethylcellosolve)

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^g(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^g(\text{C}_{16})$	$w^l(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^l(\text{C}_{16})$
10	0.998	0.002	0.000	0.229	0.771	0.000
10	0.999	0.001	0.000	0.232	0.658	0.110
10	0.996	0.002	0.002	0.213	0.341	0.446
10	0.990	0.003	0.007	0.197	0.219	0.584
10	0.995	0.000	0.005	0.145	0.000	0.855
15	0.978	0.022	0.000	0.337	0.663	0.000
15	0.986	0.011	0.003	0.352	0.555	0.093
15	0.973	0.011	0.016	0.378	0.409	0.264
15	0.967	0.008	0.025	0.320	0.290	0.390
15	0.960	0.006	0.034	0.321	0.183	0.496
15	0.980	0.000	0.020	0.225	0.000	0.775
20	0.952	0.048	0.000	0.475	0.525	0.000
20	0.934	0.045	0.021	0.494	0.434	0.072
20	0.934	0.036	0.030	0.480	0.307	0.214
20	0.929	0.012	0.059	0.431	0.152	0.417
20	0.950	0.000	0.050	0.340	0.000	0.660
23	0.858	0.142	0.000	0.621	0.379	0.000

Fortsetzung Tabelle 21 :

p/MPa	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^g(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^g(\text{C}_{16})$	$w^l(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^l(\text{C}_{16})$
23	0.834	0.136	0.030	0.656	0.296	0.048
23	0.807	0.040	0.154	0.614	0.082	0.304
23	0.900	0.000	0.100	0.445	0.000	0.555

Tabelle 22 : Verteilungskoeffizienten K' bei verschiedenen
Zusammensetzungen der schwerflüchtigen Komponenten
System: $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}\text{OH}$ bei 393.15 K

$w(\text{C}_{12}\text{OH}) : w(\text{C}_{16}\text{OH})$	1 : 4	1 : 1	4 : 1
p/MPa	$K'(\text{C}_{12}\text{OH})$	$K'(\text{C}_{12}\text{OH})$	$K'(\text{C}_{12}\text{OH})$
10	0.03	0.02	0.03
15	0.03	0.03	0.02
20	0.03	0.06	0.05
25	0.08	0.10	0.17
26	0.08	0.14	0.19
27	0.17	0.17	0.26
28	0.17	0.25	0.50
30	0.30	0.67	--
32	0.71	--	--

Tabelle 23 : Verteilungskoeffizienten K' bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen der schwerflüchtigen Komponenten: System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ bei 333.15 K

$w(\text{C}_{12}\text{OH}) : w(\text{C}_{16})$		4.9 : 1		2.4 : 1	
p/MPa	$K'(\text{C}_{12}\text{OH})$	$K'(\text{C}_{16})$	$K'(\text{C}_{12}\text{OH})$	$K'(\text{C}_{16})$	
10	0.0060	0.0076	0.0095	0.0026	
15	0.0732	0.2430	0.1014	0.2032	
20	0.1952	0.3444	0.2899	0.6429	
23	0.4555	0.6986	---	---	

Tabelle 24 : Verteilungskoeffizienten K' bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen der schwerflüchtigen Komponenten: System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ bei 393.15 K

$w(\text{C}_{12}\text{OH}) : w(\text{C}_{16})$		4.6 : 1		1.4 : 1	
p/MPa	$K'(\text{C}_{12}\text{OH})$	$K'(\text{C}_{16})$	$K'(\text{C}_{12}\text{OH})$	$K'(\text{C}_{16})$	
10	0.0100	---	0.0080	0.0145	
15	0.0223	0.1103	0.0255	0.0724	
20	0.0833	0.1261	0.0912	0.1149	
24.3	0.2428	0.2556	0.2184	0.2630	
25	0.3757	0.5169	0.3672	0.4505	

Tabelle 25 : Trennfaktoren des Systems $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{QH} + \text{C}_{16}$ bei
verschiedenen Konzentrationsverhältnissen der schwer-
flüchtigen Komponenten

$w(\text{C}_{12}\text{OH}) : w(\text{C}_{16})$	p/MPa	T/K	$\alpha = K'(\text{C}_{16})/K'(\text{C}_{12}\text{OH})$
4.9 : 1	10	333.15	1.2
2.4 : 1	10	333.15	2.4
4.6 : 1	10	393.15	1.0
1.4 : 1	10	393.15	1.8
4.9 : 1	15	333.15	3.3
2.4 : 1	15	333.15	2.0
4.6 : 1	15	393.15	4.9
1.4 : 1	15	393.15	2.8
4.9 : 1	20	333.15	1.8
2.4 : 1	20	333.15	2.2
4.6 : 1	20	393.15	1.5
1.4 : 1	20	393.15	1.3
4.9 : 1	23	333.15	1.5
2.4 : 1	23	333.15	1.5
1.4 : 1	23	393.15	1.2
4.6 : 1	24.3	393.15	1.1
1.4 : 1	24.3	393.15	1.2
4.6 : 1	25	393.15	1.4

Tabelle 26 : Verteilungskoeffizienten K' und Trennfaktoren für
das moderierte System $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ bei 393.15 K

$w(\text{C}_{12}\text{OH}) : w(\text{C}_{16})$	p/MPa	w% Ethylcello-		α		
		solve in C_{12}OH	$K'(\text{C}_{12}\text{OH})$	$K'(\text{C}_{16})$	$K'(\text{C}_{16})/K'(\text{C}_{12}\text{OH})$	
4 : 1	15	15	0.0286	0.0647	2.3	
0.40 : 1	15	15	0.0457	0.0505	1.1	
6 : 1	15	30	0.0198	0.0323	1.6	
0.38 : 1	15	30	0.0328	0.0685	2.1	
4 : 1	20	15	0.1147	0.1636	1.4	
6 : 1	20	30	0.1037	0.2917	2.8	
0.38 : 1	20	30	0.0789	0.1415	1.8	
4 : 1	23	15	0.2905	0.3261	1.1	
0.40 : 1	23	15	0.2929	0.3152	1.1	
6 : 1	23	30	0.4595	0.6250	1.4	
0.38 : 1	23	30	0.4878	0.5066	1.0	

Tabelle 27 : Verteilungskoeffizienten K' und Trennfaktoren des Systems $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ bei 333.15 K nach Zusatz von 15 w% Glycolethern $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$ zum 1-Dodecanol

p/MPa	n	$K'(\text{C}_{12}\text{OH})$	$K'(\text{C}_{16})$	$\alpha = K'(\text{C}_{16})/K'(\text{C}_{12}\text{OH})$
15	-	0.053	0.243	4.6
15	1	0.137	0.296	2.2
15	2	0.145	0.308	2.1
15	3	0.132	0.3137	2.4
15	4	0.105	0.202	1.9
17	1	0.250	0.532	2.1
17	2	0.229	0.325	1.4
17	3	0.225	0.469	2.1
17	4	0.181	0.370	2.0
20	-	0.340	0.773	2.3

Tabelle 28 : Meßdaten des Systems $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}\text{OH} + \text{C}_{16}$ bei 333.15 K
nach Zusatz von 15 w% Glycolethern $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$
zum 1-Dodecanol

p/MPa	n	$w^g(\text{CO}_2)$	$w^g(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^g(\text{C}_{16})$	$w^l(\text{CO}_2)$	$w^l(\text{C}_{12}\text{OH})$	$w^l(\text{C}_{16})$
15	-	0.947	0.027	0.026	0.374	0.512	0.107
15	1	0.915	0.059	0.026	0.480	0.432	0.088
15	2	0.909	0.063	0.028	0.473	0.436	0.091
15	3	0.908	0.060	0.032	0.446	0.452	0.102
15	4	0.935	0.047	0.019	0.456	0.450	0.094
17	1	0.859	0.099	0.042	0.525	0.396	0.079
17	2	0.884	0.090	0.026	0.526	0.393	0.080
17	3	0.873	0.089	0.038	0.523	0.396	0.081
17	4	0.896	0.074	0.030	0.509	0.410	0.081
20	-	0.807	0.135	0.058	0.529	0.397	0.075

Literaturverzeichnis

- 1 G.M.Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70 (1), 10 (1966)
- 2 G.M.Schneider, Z.Alwani, W.Heim, E.Horvath, E.U.Franck, Chem. Ing. Tech. 39 (11), 649 (1967)
- 3 K.G.Liphard, G.M.Schneider, J. Chem. Thermodyn. 7, 805 (1975)
- 4 K.Tödheide, E.U.Franck, Z. Phys. Chem. N.F. 37, 387 (1963)
- 5 J.P.Kohn, J.D.Hottovy, K.D.Luks, J. Chem. Eng. Data 26, 256 (1981)
- 6 J.P.Kohn, A.A.Kulkarni, B.Y.Zarah, K.D.Luks, J. Chem. Eng. Data 19, 92 (1974)
- 7 D.S.Tsiklis, A.I.Semenova, E.A.Emel'yanova, S.S.Tsimmermann, Zhur. Fiz. Khim. 52, 1149 (1978)
- 8 D.S.Tsiklis, A.I.Semenova, E.A.Emel'yanova, S.S.Tsimmermann, Zhur. Fiz. Khim. 53, 2502 (1979)
- 9 M.Sebastian, J.J.Simnick, H.-M.Lin, K.-C.Chao, J. Chem. Eng. Data 26, 281,307 (1981)
- 10 M.Sebastian, J.J.Simnick, H.-M.Lin, K.-C.Chao, J. Chem. Eng Data 25, 138 (1980)
- 11 F.M.Orr,jr.,C.L.Lien, M.T.Pelletier, Symposium on Enhanced Oil Recovery, Atlanta, 132 (1981)
- 12 E.H.Büchner, Z. Phys. Chem. 54, 665 (1906)
- 13 M.Centnerszwer, Z. Phys. Chem. 46, 427 (1903)
- 14 M.Centnerszwer, Z. Phys. Chem. 72, 431 (1910)

- 15 A.W.Francis, J. Phys. Chem. 58, 1099 (1955)
- 16 A.W.Francis, Ind. Eng. Chem. 47, 230 (1955)
- 17 A.W.Francis, Liquid-Liquid Equilibriums, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, 1963
- 18 K.Zosel, Angew. Chem. 90, 748 (1978)
- 19 K.Zosel, U.S.-Pat. 3969196 (1963) Studiengesellschaft Kohle
- 20 P.Hubert, O.G.Vitzthum, Angew. Chem. 90, 756 (1978)
- 21 E.Stahl, W.Schilz, Talanta Vol. 26, 675 (1979)
- 22 L.L.Bodkin, B.J.Clarke, T.E.Kavanagh, P.M.Moulder, J.D. Reize, R.N.Skinner, Am. Soc. Brew. Chem. 38 (4), 137 (1980)
- 23 F.R.Sharpe, D.Crabb, J. Inst. Brew. 86, 60 (1980)
- 24 E.Stahl, W.Schilz, E.Schütz, E.Willing, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 731 (1978)
- 25 A.Wilsch, R.Feist, G.M.Schneider, Fluid Phase Equilibria 10, 299 (1983)
- 26 P.M.Mathias, T.W.Copeman, J.M.Prausnitz, Fluid Phase Equilibria 29, 545 (1986)
- 27 J.R.Di Andreth, M.E.Paulaitis, Fluid Phase Equilibria 32, 261 (1987)
- 28 M.E.Paulaitis, R.G.Kander, J.R.Di Andreth, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 869 (1984)
- 29 D.Bartmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 336 (1972)
- 30 C.W.Wegst, Stahlschlüssel, Verlag Stahlschlüssel Wegst KG, 1977
- 31 D.S.Tsiklis, Handbook of Techniques in High-Pressure Re-

- search and Engineering, Plenum Press, New York 1968
- 32 C.L.Young in: Chemical Thermodynamics, Vol.2, M.Mc Glashan,
The Chemical Society, London 1978
- 33 G.M.Schneider in: Experimental Thermodynamics, Vol.II, B.le
Neindre, B.Vodar, eds., Butterworth 1975
- 34 E.Brunner, S.Maier, K.Windhuber, J. Phys. E. Sci. Instrum.
Vol.17, (1984)
- 35 I.Matzik, Dissertation, Bochum 1984
- 36 I.Hölscher, Diplomarbeit, Bochum 1985
- 37 Z.Alwani, Rev. Sci. Instrum. 49, 944 (1978)
- 38 R.Konrad, Dissertation, Bochum 1982
- 39 R.Konrad, I.Swaid, G.M.Schneider, Fluid Phase Equilibria
10, 307 (1983)
- 40 G.Katzenski-Ohling, Dissertation, Bochum 1986
- 41 P.W.Bridgman, The Physics of High Pressure, Bell and Sons,
London 1958
- 42 I.Swaid, Dissertation, Bochum 1984
- 43 H.Reiðig, Dissertation, Bochum 1986
- 44 G.Brunner, S.Peter, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 1137
(1979)
- 45 W.J.Schmitt, R.C.Raid, Fluid Phase Equilibria 32, 77 (1986)
- 46 H.G.Gerritsen, H.Hartmann, Chem. Ing. Tech. 51, 303 (1979)
- 47 Landolt-Börnstein, 6.Aufl. II Band, 2.Teil, 89
- 48 D.Ambrose, C.S.Sprake, J. Chem. Thermodyn. 2, 631 (1970)
- 49 Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties
of Hydrocarbons and Related Compounds, American Petroleum

Institute Research Project 44

- 50 T.Charcoensombut-Amon, R.J.Martin, R.Kobayashi, Fluid
Phase Equilibria 31, 89 (1986)
- 51 G.M.Schneider, Adv. Chem. Phys. 17, 1 (1970)
- 52 G.Katzenski-Ohling, G.M.Schneider, Fluid Phase Equilibria (1987)
- 53 J.M.Prausnitz, R.N.Lichtenthaler, E.G.de Azevedo, Molecular
Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, Second Edition,
Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.Y. 1986
- 54 Z.Alwani, Diplomarbeit, Karlsruhe 1965
- 55 P.Vogel: Die Heterogenen Gleichgewichte, 2.Aufl., Akade-
mische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig 1959
- 56 H.Bijl, Dissertation, Delft 1984
- 57 H.Bijl, Th.W.De Loos, R.N.Lichtenthaler, Fluid Phase
Equilibria 14, 157 (1983)
- 58 M.Kahlweit, E.Lessner, R.Strey, J. Phys. Chem. 88, 1937
(1984)
- 59 M.Kahlweit, E.Lessner, R.Strey, J. Phys. Chem. 87, 5032
(1983)
- 60 M.Modell, R.C.Reid: Thermodynamics and its Applications,
Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New York 1974
- 61 R.Haase: Thermodynamik der Mischphasen, Springer Verlag,
Berlin 1956
- 62 T.Andrews, Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 159, II, 575
(1869)
- 63 J.B.Hannay, J.Hogarth, Proc. Roy. Soc. (London), 29, 324
(1879)
- 64 M.Spee, Diplomarbeit, in Vorbereitung

- 65 R.Koningsveld, G.A.M.Diepen, Fluid Phase Equilibria 10, 159 (1983)
- 66 J.J.van Laar, Z. Phys. Chem. 72, 723 (1910)
- 67 H.W.B.Roozeboom: Die Heterogenen Gleichgewichte, II, 2-3, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1918
- 68 J.M.Prausnitz, J.Gmehling, vt-Hochschulkurs, Beilage zur Zeitschrift "Verfahrenstechnik", 17-20 (1979)
- 69 J.M.Prausnitz, P.L.Chueh: Computer Calculations for High Pressure Vapor-Liquid Equilibria, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York (1968)
- 70 J.M.Prausnitz, Fluid Phase Equilibria 14, 1 (1983)
- 71 G.M.Schneider in: Chemical Thermodynamics, Vol.2, A Specialist Periodical Report, The Chemical Society, London 1978
- 72 M.M.Abbott, K.K.Nass in: K.C.Chao, R.L.Robinson jr., Equations of State, ACS Symposium Series, Washington 1986
- 73 P.H.van Konynenburg, R.L.Scott, Phil. Trans. 298, 495 (1980)
- 74 P.H.van Konynenburg, Dissertation, Los Angeles 1968
- 75 L.Oellrich, M.Plöcker, J.M.Prausnitz, H.Knapp, Chem. Ing. Tech. 49, 955 (1977)
- 76 J.E.Mayer, M.G.Mayer: Statistical Mechanics, New York 1940
- 77 E.W.Montroll, J.E.Mayer, J. Chem. Phys. 9, 626 (1941)
- 78 I.Prigogine, R.Defay: Chemische Thermodynamik, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962
- 79 M.Benedict, G.B.Webb, L.C.Rubin, J. Chem. Phys. 8, 334 (1940)

- 80 K.E.Starling, M.S.Han, Hydrocarbon Proc. 51 (2), 129 (1972)
- 81 E.Bender, Cryogenics 15, 667 (1975)
- 82 H.Herrmann, Dissertation, Fortschr.-Ber. VDI-Z. Reihe 6, Nr. 125
- 83 S.Angus, B.Armstrong (IUPAC): International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Carbon Dioxide, Pergamon Press, Oxford 1976
- 84 S.Angus, B.Armstrong (IUPAC): International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Argon, Butterworths, London 1971
- 85 S.Angus, B.Armstrong (IUPAC): International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Ethylene, Butterworths, London 1974
- 86 O.Redlich, J.N.S.Kwong, Chem. Rev. 44, 233 (1949)
- 87 G.Soave, Chem. Eng. Sci. 27, 1197 (1972)
- 88 D.-Y.Peng, D.B.Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundam. 15, 59 (1976)
- 89 U.Deiters, Dissertation, Bochum 1979
- 90 U.Deiters, Chem. Eng. Sci. 36, 1139 (1981)
- 91 U.Deiters, Chem. Eng. Sci. 37, 885 (1982)
- 92 U.Deiters, Fluid Phase Equilibria 10, 173 (1983)
- 93 U.Deiters, Fluid Phase Equilibria 20, 275 (1985)
- 94 M.Margules, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturwiss. Kl.II, 104, 1234 (1895)
- 95 O.Redlich, A.T.Kister, Ind. Eng. Chem. 40, 345 (1948)
- 96 G.M.Wilson, J.Amer. Chem. Soc. 86, 127 (1964)
- 97 D.S.Abrams, J.M.Prausnitz, AIChE J. 21, 116 (1975)

- 98 H.Renon, J.M.Prausnitz, AIChE J. 14, 135 (1968)
- 99 W.Penttermann, Chem. Ing. Tech. 56 (9), 703 (1984)
- 100 P.J.Flory, J. Chem. Phys. 9, 860 (1941), ibid. 10, 51 (1942), ibid. 13, 453 (1945)
- 101 P.J.Flory: Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press Ithaca, London 1969
- 102 M.L.Huggins, J. Chem. Phys. 9, 440 (1941), ibid. 46, 151 (1942)
- 103 P.J.Flory, P.A.Orwoll, A.Vry, J.Amer. Chem. Soc. 86, 3507, 3515, (1964)
- 104 D.Patterson, G.Dehnas, Disc. Faraday. Soc. 49, 98 (1970)
- 105 U.Deiters, Diplomarbeit, Bochum 1976
- 106 G.Brunner, Habilitation, Erlangen 1978
- 107 H.Valentin, Diplomarbeit, Bochum 1987
- 108 M.B.King, K.Kassim, T.R.Bott, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 812 (1984)
- 109 S.D.Chang, B.C.-Y.Lu, Can. J. Chem. Engng. 48, 261 (1970)
- 110 M.Wirths, Dissertation, Bochum 1983
- 111 K.D.Wisotzki, Dissertation, Bochum 1984
- 112 G.Brunner, Fluid Phase Equilibria 10, 289 (1983)
- 113 H.Hederer, S.Peter, H.Wenzel, Chem. Eng. J. 11, 183 (1976)
- 114 D.Bartmann, G.M.Schneider, J. Chromatogr. 83, 135 (1973)
- 115 G.M.Schneider, Fluid Phase Equilibria 10, 141 (1983)
- 116 G.Brunner, S.Peter, Chem. Ing. Tech. 53, 529 (1981)
- 117 D.F.Williams, Chem. Ing. Sci. 36, 1769 (1981)
- 118 J.S.Rowlinson, F.L.Swinton: Liquids and Liquid Mixtures,

3 rd. ed., Butterworths, London 1982

- 119 R.Kobayashi, J. Chem. Eng. Data 17, 9 (1972)
- 120 I.F.Hölscher, G.M.Schneider, J.B.Ott, Fluid Phase Equilibria 27, 153 (1986)
- 121 G.M.Schneider, Z. Phys. Chem. N.F. 37, 333 (1963)
- 122 A.J.Davenport, J.S.Rowlinson, G.Saville, Trans. Faraday. Soc. 62, 322 (1966)
- 123 M.E.Paulaitis, J.M.L.Penninger, R.D.Gray Jr., P.Davidson. Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan 1983.

Bei Herrn Prof. Dr. G.M.Schneider möchte ich mich für die stets gewährte Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit bedanken.
Herrn Prof. Dr. G.H.Findenegg danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Priv. Doz. Dr. U.K.Deiters gilt mein Dank für die Bereitstellung der Rechnerprogramme sowie für seine oft in Anspruch genommenen sehr hilfreichen Ratschläge.

Bei Herrn D. Rösener und Herrn R. Renzewitz möchte ich mich sehr für die gute Zusammenarbeit bei der Lösung apparativer Probleme bedanken.

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Nicht zuletzt geht ein herzliches "Dankeschön" für die gute Zusammenarbeit an cand. chem. M.Spee und Dipl. Chem. J. Kulka.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Ingo Franz Hölscher

Anschrift: Zu den Mühlen 15
4370 Marl-Polsum

Geburtsdatum: 9.9.1957

Eltern: Erich Hölscher
Ingrid Hölscher, geb. Balder

Familienstand: verheiratet

Ausbildung:

1964-1967 Grundschulausbildung in der Dr. Karl Sonnenschein-Schule in Marl

1967-1976 Besuch des Albert Schweitzer-Gymnasiums in Marl

Juni 1976 Abitur

1976-1977 Ableistung des Wehrdienstes

1977-1985 Studium der Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

Juli 1985 Diplom. Thema der Arbeit: Untersuchungen von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten in binären Mischsystemen bei hohen Drücken

